



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



MATEUS SCHER RAMALHO

**SIMULAÇÃO DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH EM REATOR TUBULAR DE
LEITO FIXO COM CATALISADOR DE FERRO**

João Pessoa – PB

2017

MATEUS SCHER RAMALHO

**SIMULAÇÃO DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH EM REATOR TUBULAR DE
LEITO FIXO COM CATALISADOR DE FERRO**

Trabalho final de curso submetido à Coordenação
Curso de Engenharia Química da Universidade
Federal da Paraíba, como requisito parcial para
obtenção do título de bacharel em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcázar
Rojas

João Pessoa - PB

2017

R165s Ramalho, Mateus Scher

Simulação da Síntese de Fischer-Tropsch em Reator Tubular de Leito Fixo com Catalisador de Ferro./ Mateus Scher Ramalho. – João Pessoa, 2017.

59f. il.:

Orientador: Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcázar Rojas.

Monografia (Curso de Graduação em Engenharia Química)./ Centro de Tecnologia / Campus I / Universidade Federal da Paraíba-UFPB.

1. Reação de Fischer-Tropsch 2. *Water-Gas Shift* 3. Gás de Síntese
4. Eteno I. Título.

BS/CT/UFPB

CDU: 2.ed 66.01(043)

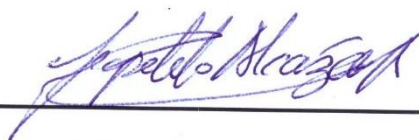
MATEUS SCHER RAMALHO

**SIMULAÇÃO DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH EM REATOR TUBULAR DE
LEITO FIXO COM CATALISADOR DE FERRO**

Trabalho Final de Curso submetido à Coordenação Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

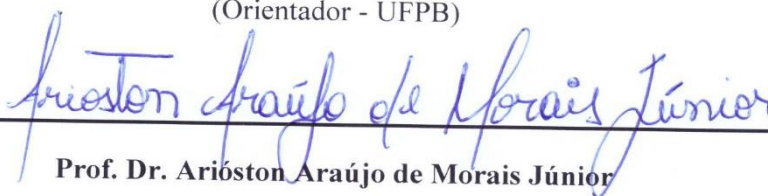
Aprovado em 17 de Novembro de 2017

BANCA EXAMINADORA




Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcázar Rojas

(Orientador - UFPB)



Prof. Dr. Arióston Araújo de Moraes Júnior

(Avaliador - UFPB)



Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi

(Avaliador - UFPB)

*“Todos já estamos mortos, desde que nascemos.
O fim existe ali, desde muito antes do começo.*

*Se viver é um eterno saber
o fim é o último fato que conhecemos na vida.
Encontrar o fim e adquirir todo o seu conhecimento por completo:
Esta, sim, é a morte.*

*Não queiramos saber tudo.
Aquele que não tem a capacidade de sobrepujar a morte
não deve querer conhecer de tudo na vida.”*

(No Shaking Throne, Bleach Vol. 25)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmão, pela paciência e suporte.

Aos LABMCanos, liderados pelo Professor Dr. Arióston de Araújo Morais Júnior.

Aos colegas da Universidade.

A todos que contribuíram com esta produção.

Ao meu orientador, Professor Dr. Leopoldo Oswaldo Alcázar Rojas, pela orientação, sabedoria transmitida e amizade.

RESUMO

A síntese de Fischer-Tropsch é uma tecnologia da década de 1920, criada por Franz Fischer e Hans Tropsch na Alemanha, e que ainda é muito estudada neste século devido ao seu potencial de produzir combustíveis verdes e produtos químicos. Consiste basicamente na passagem de uma mistura gasosa de H_2 e CO, o gás de síntese, sobre um leito catalítico, produzindo hidrocarbonetos e água, na reação principal. A reação secundária, *water-gas shift* (deslocamento de água), forma H_2 e CO_2 a partir de CO e H_2O . Este trabalho propõe a modelagem e simulação dessa reação, em reator tubular de leito fixo, com catalisador de ferro, com o intuito de avaliar a influência da Pressão Total e da Proporção H_2/CO na distribuição dos produtos e na conversão do monóxido de carbono. Também se avaliou a influência da presença de água na entrada do reator, como condição inicial da reação. A modelagem contou com a ocorrência simultânea dos mecanismos alquil e alquenil, e uma lei de velocidade já consagrada da literatura. Em geral, os resultados mostraram grande seletividade para as olefinas, principalmente para o etileno. Observou-se que o aumento da pressão total favorece a formação dos produtos, porém diminuindo a conversão de CO; o aumento da proporção H_2/CO aumenta a conversão e a produção de hidrocarbonetos, prejudicando a produção de CO_2 ; a presença de água como condição inicial prejudica o rendimento da reação, diminuindo a conversão e a formação dos produtos, com exceção das parafinas.

Palavras-Chave: Reação de Fischer-Tropsch, *Water-Gas Shift*, Gás de síntese, Etileno

ABSTRACT

The Fischer-Tropsch synthesis is a technology from the 1920s created by Franz Fischer and Hans Tropsch in Germany that is still studied in this century due to its potential to produce green fuels and chemicals. It consists basically of the passage of a gaseous mixture of H_2 and CO, the syngas, through a catalytic bed, producing hydrocarbons and water in the main reaction. The secondary reaction, water-gas shift, forms H_2 and CO_2 from CO and H_2O . This work proposes the modeling and simulation of this synthesis, in a fixed bed tubular reactor, with iron based catalyst, aiming to evaluate the influence of the total pressure and the H_2/CO proportion in the product distribution and the CO conversion. The influence of the presence of water in the beginning of the reactor, as an initial condition was also evaluated. The modeling included the simultaneous occurrence of the alkyl and alkenyl mechanisms, as well as a rate law well established in the field. In general, the simulation results showed great selectivity for olefins, specially ethylene. It was shown that raising the total pressure favors product formation, but decreases the conversion; an increase in the H_2/CO proportion raises the conversion and the formation of all products, but CO_2 ; and the presence of water as an initial condition compromises the reaction yield, lowering the conversion and the formation of the products, except for paraffins.

Key-words: Fischer-Tropsch Reaction, Water-Gas Shift, Syngas, Ethylene

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Origem do Gás de Síntese e Produtos.....	19
Figura 2: Crescimento da Cadeia no Modelo ASF.....	21
Figura 3: Probabilidade de Crescimento da Cadeia.....	21
Figura 4: Distribuição ASF.....	22
Figura 5: Propagação.....	24
Figura 6: Terminação.....	25
Figura 7: Mecanismo Alquenil.....	25
Figura 8: Tipos de Reatores.....	30
Figura 9: PFD da planta Oryx de GtL.....	32
Figura 10: Reator Tubular.....	35
Figura 11: Fluxograma do Código.....	47
Figura 12: Seletividade dos Produtos vs n° de Carbonos.....	49
Figura 13: Comparação: Etileno vs Outros Produtos.....	51
Figura 14: Produtos ao Longo do Reator (P = 1.0 Mpa).....	51
Figura 15: Produtos ao Longo do Reator (P = 2.5 Mpa).....	52
Figura 16: Seletividade dos Produtos vs n° de Carbonos.....	55
Figura 17: Comparação: Etileno vs Outros Produtos.....	55
Figura 18: Produtos ao Longo do Reator (0.5 H ₂ /CO).....	56
Figura 19: Produtos ao Longo do Reator (2.0 H ₂ /CO).....	56
Figura 20: Seletividade de Produtos vs n° de Carbonos.....	59
Figura 21: Comparação: Etileno vs Outros Produtos.....	59
Figura 22: Produtos ao Longo do Reator (P = 1 MPa).....	60
Figura 23: Seletividade dos Produtos vs n° de Carbonos.....	63
Figura 24: Comparação: Eteno vs Outros Produtos.....	63
Figura 25: Produtos ao Longo do Reator (2.0 H ₂ /CO).....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reações Secundárias.....	20
Tabela 2: Efeito dos Parâmetros na Seletividade.....	23
Tabela 3: Faixa de Carbonos de Alguns Produtos.....	31
Tabela 4: Plantas de FT.....	34
Tabela 5: Parâmetros Cinéticos.....	37
Tabela 6: Constantes Cinéticas do Modelo.....	44
Tabela 7: Condições Operacionais.....	45
Tabela 8: Variação dos Parâmetros.....	45
Tabela 9: Condições Iniciais sem H ₂ O.....	46
Tabela 10: Condições Iniciais com H ₂ O.....	46
Tabela 11: Dados do Término da Reação (Pressão).....	53
Tabela 12: Conversão com Aumento de Pressão.....	54
Tabela 13: Dados do Término da Reação (Proporção).....	57
Tabela 14: Conversão com Aumento de Proporção.....	58
Tabela 15: Dados do Término da Reação (Com água e para Pressão).....	61
Tabela 16: Comparação da Produção de Água (Pressão).....	61
Tabela 17: Conversão com Aumento da Pressão (Com H ₂ O).....	62
Tabela 18: Dados do Término da Reação (Com água e para Proporção).....	65
Tabela 19: Comparação da Produção de Água (Proporção).....	66
Tabela 20: Conversão com Aumento da Proporção H ₂ /CO (Com H ₂ O).....	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área da Seção Transversal do Reator
a	Constante da Equação da Síntese de FT
ASF	Anderson-Schultz-Flory
Al_2O_3	Alumina
BtL	<i>Biomass to Liquid/Biogas to Liquid</i>
$-CH=CH_2$	Radical Vinílico
$-CH_2CH=CH_2$	Radical Alílico
$-CH=CHCH_3$	Radical Alquenílico
• CH	Metino
• CH_2	Metileno
CLB	Coluna de Lama Borbulhante
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
CtL	<i>Coal to Liquid</i>
D	Diâmetro do Reator (m)
D_p	Diâmetro do Catalisador (m)
F_i	Vazão Molar do Composto i (mol/h)
GtL	<i>Gas to Liquid</i>
• H	Hidreto
H_2	Hidrogênio
H_2O	Água
HTFT	<i>High-Temperature Fischer-Tropsch</i>
k_{FTS}	Constante Cinética da Síntese de FT (mol/kg.s.Mpa)
k_{WGS}	Constante Cinética da Reação WGS (mol/kg.s)
K_1	Constante da Equação da Reação WGS
K_2	Constante da Equação da Reação WGS
k_i	Constante da Taxa de Iniciação do Mecanismo Alquil (MPa ⁻¹)
k_{i2}	Constante da Taxa de Iniciação do Mecanismo Alquenil (mol/h)
k_p	Constante da Taxa de Propagação do Mecanismo Alquil (h/mol)
k_{p2}	Constante da Taxa de Propagação do Mecanismo Alquenil (h/mol)
k_{par}	Constante da Taxa de Formação de Parafinas (MPa ⁻¹ .h ⁻¹)

k_{olef}	Constante da Taxa de β -Eliminação do Mecanismo Alquil (h^{-1})
k_{olef2}	Constante da Taxa de Terminação para o Mecanismo Alquenil (h^{-1})
k_{met}	Constante da Taxa de Formação de Metano ($MPa^{-1}.h^{-1}$)
k_{et}	Constante da Taxa de Formação de Etano ($MPa^{-1}.h^{-1}$)
k_{O_2}	Constante da Taxa de Formação de Eteno (h/mol)
L	Comprimento do Reator (m)
LF	Leito Fixo
LFC	Leito Fluidizado Circulante
LFF	Leito Fluidizado Fixo
LTFT	<i>Low-Temperature Fischer-Tropsch</i>
P	Pressão Total (MPa)
P_i	Pressão Parcial do composto i (MPa)
PFD	<i>Process Flow Diagram</i>
$P(n)$	Parafina de n Carbonos
$P^=(n)$	Olefina de n Carbonos
R	Constante Universal dos Gases (J/K.mol)
r_j	Lei de Velocidade para a Espécie j
R_{FTS}	<i>Fischer-Tropsch Synthesis Reaction Rate</i>
R_{WGS}	<i>Water-Gas Shift Reaction Rate</i>
$R(n)$	Radical Parafínico de n Carbonos
$R''(n)$	Radical Olefínico de n Carbonos
S	Seletividade
SiO_2	Sílica
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
TiO_2	Óxido de Titânio
u	Velocidade de Escoamento do Gás (m/s)
V	Volume do Reator (m^3)
α	Probabilidade de Crescimento da Cadeia
ε	Porosidade do Leito Fixo
ρ	Densidade Aparente do Catalisador (kg/m^3)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1 OBJETIVOS GERAIS.....	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH.....	17
2.1.1 Histórico.....	17
2.1.2 Conceito.....	18
2.1.3 Distribuição dos Produtos e Seletividades.....	20
2.1.4 Mecanismo da Reação.....	23
2.1.4.1 Mecanismo Alquil.....	24
2.1.4.2 Mecanismo Alquenil.....	25
2.1.4.3 Formação de Metano e Etileno.....	26
2.2 TEORIA DO ESTADO QUASI-ESTACIONÁRIO.....	26
2.3 CATALISADORES.....	27
2.3.1 Catalisador de Ferro.....	28
2.3.2 Catalisador de Cobalto.....	28
2.4 REATORES.....	29
2.4.1 Reator de Leito Fixo.....	30
2.5 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH INTEGRADA A UM PROCESSO.....	31
2.6 PLANTAS DE FISCHER-TROPSCH NO MUNDO.....	33
3. METODOLOGIA.....	35
3.1 BALANÇO MOLAR.....	35
3.2 LEIS DE VELOCIDADE.....	36
3.3 MODELO CINÉTICO.....	37
3.3.1 Mecanismo Alquil.....	38
3.3.2 Mecanismo Alquenil.....	39
3.3.3 Metano e Etileno.....	40
3.3.5 Cálculos do modelo.....	41
3.4 EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DO MODELO E CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....	44
3.5 SIMULAÇÃO.....	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48

4.1 SIMULAÇÃO SEM H ₂ O.....	48
4.1.1 Variando Pressão.....	48
4.1.1.1 Distribuição de Produtos.....	48
4.1.1.2 Conversão.....	53
4.1.2 Variando Proporção H₂/CO.....	54
4.1.2.1 Distribuição de Produtos.....	54
4.1.2.2 Conversão.....	57
4.2 SIMULAÇÃO COM H ₂ O.....	58
4.2.1 Variando Pressão.....	58
4.2.1.1 Distribuição de Produtos.....	58
4.2.1.2 Conversão.....	62
4.2.2 Variando Proporção H₂/CO.....	62
4.2.2.1 Distribuição de Produtos.....	62
4.2.2.2 Conversão.....	66
5. CONCLUSÃO.....	67
REFERÊNCIAS.....	68

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes dilemas de muitos países nos dias atuais é equilibrar o crescimento econômico com a preservação ambiental. Atingir as metas cada vez mais ambiciosas de desenvolvimento requer grandes demandas de hidrocarbonetos líquidos (GUO et. al., 2017). E diante das limitações dos combustíveis fósseis, faz-se necessário a busca de alternativas. Neste contexto, uma opção viável e capaz de produzir tais hidrocarbonetos líquidos é uma reação de Fischer-Tropsch.

A síntese de Fischer-Tropsch foi desenvolvida na década de 1920, pelos cientistas alemães Franz Fischer e Hans Tropsch. Trata-se de uma reação catalítica heterogênea que visa a produção de combustíveis e produtos químicos a partir de um gás de síntese, uma mistura de CO e H₂, obtido de carvão, biomassa, gás de xisto e gás natural (CHEN et. al., 2017). Diante da variedade de origens possíveis para o gás de síntese, tem-se claramente uma vertente de produção que independe de petróleo.

A reação de FT perdeu força no período da guerra fria devido a grande abundância de petróleo, ficando de lado em quase todo mundo. Ela se torna absolutamente aplicável no momento atual, além do claro apelo por rotas mais sustentáveis, devido a novas descobertas de grandes reservas de gás natural. Reservas estas que em sua maioria não podem ser recuperadas com tecnologias convencionais como transporte por gasodutos e cadeia do Gás Natural Liquefeito (YAMADA, 2011).

É importante destacar que a reação de FT faz parte de um grupo de tecnologias conhecidas como *Anything to Liquids* (XtL). Segundo GLEBOVA (2013), são: ‘uma variedade de processos que produzem hidrocarbonetos líquidos sintéticos de outros hidrocarbonetos ou matérias-primas de biomassa. Estes incluem *Gas to Liquid* (GtL); *Coal to Liquid* (CtL); *Biomass* ou *Biogas to Liquid* (BtL)’.

A reação de FT tem a capacidade de potencializar a utilização de gás natural e de biomassa, produzindo combustíveis líquidos e parafinas, abastecendo a indústria de geração de energia sem recorrer ao petróleo. Além disso, sua aplicabilidade também é destacável na questão logística. O transporte de combustíveis gasosos é reconhecidamente complexo e de alto custo, especialmente quando o centro consumidor está distante do produtor. A transformação desses gases em combustíveis líquidos torna o transporte mais simples e barato (FONTENELLE, 2013).

A simulação computacional da reação de Fischer-Tropsch aparece como um recurso de grande valia para o entendimento do processo como um todo. O fato é que prever com precisão os produtos formados é extremamente difícil. A tendência de propagação e terminação das cadeias depende de inúmeros fatores como: tipo de catalisador, tipo de reator, temperatura, difusão do gás de síntese, cinética da reação, proporção de H_2/CO , pressão, velocidade de escoamento do gás de síntese, etc. Logo, a possibilidade de estudar todas essas condições em um modelo que represente o processo, antes da aplicação industrial, se faz essencial.

Entre outras vantagens de se simular a reação, podemos citar: permitir o conhecimento de caminhos de reação específicos para determinados catalisadores e reatores; economia de equipamentos e reagentes; teste de modelos novos; permitir o levantamento de hipóteses de como a reação ocorre a nível molecular, a partir da análise dos resultados obtidos; etc.

A simulação realizada neste trabalho se baseou no estudo de MAZZONE e FERNANDES (2006), que consistiu em um reator tubular, de leito fixo, utilizando catalisador de Ferro. O modelo cinético utilizado foi o desenvolvido por RAJE e DAVIES (1997). A simulação foi feita utilizando o *software* MATLAB versão R2016b.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

Simular a reação de Fischer-Tropsch em um reator tubular, de leito fixo, com catalisador de ferro e avaliar a influência de algumas variáveis na distribuição dos produtos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da pressão total na conversão e na formação dos produtos;
- Avaliar a influência da proporção H_2/CO na conversão e na formação dos produtos;
- Avaliar a influência da presença de H_2O no início da reação (junto com reagentes) na conversão e formação dos produtos;

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

2.1.1 Histórico

Estudos sobre a conversão de hidrogênio e monóxido de carbono sobre um catalisador para produzir hidrocarbonetos nasceram na Alemanha e são anteriores a descoberta de Franz Fischer e Hans Tropsch, na década de 1920. Em 1913 e 1914, por exemplo, a BASF havia patentes de processos de obtenção de produtos líquidos pela reação de H_2 e CO , catalisados por óxido de cobalto e ósmio contendo álcali, suportados em asbestos, operando com atmosfera entre 100 e 200 atm e temperaturas entre $300^{\circ}C$ e $400^{\circ}C$ (BARTHOLOMEW, 1991).

Em 1923, Fischer e Tropsch obtiveram um líquido oleoso ao reagir H_2 e CO nas faixas de 100 a 150 atm e 400 a $450^{\circ}C$, sobre limalha de ferro alcanilizada. Variando os parâmetros e testando níquel e cobalto na catálise, produziram alto teor de hidrocarbonetos. Em 1925, Fischer conseguiu hidrocarbonetos mais pesados utilizando uma combinação igual de óxido de ferro e óxido de zinco, a $400^{\circ}C$. No ano seguinte, também trabalhou com metais do Grupo 8 (ANDERSON, 1984).

Em sua primeira patente, descreveram a produção de hidrocarbonetos longos utilizando catalisadores a base de ferro e cobalto operando a pressão atmosférica e a temperaturas inferiores a $300^{\circ}C$. Com investimento e incentivo para pesquisas por parte do governo, o processo se desenvolveu culminando com a primeira instalação industrial iniciando operações em 1936. Durante a Segunda Guerra Mundial, Alemanha e Japão tiveram abastecimento de combustível produzido pela síntese de FT (CIOBÎCĂ et. al., 2013).

No período pós-guerra, a tecnologia alemã da reação de FT caiu nas mãos dos Aliados, que se apropriaram do método. Até meados da década de 1950, novas tecnologias foram sendo desenvolvidas, como os processos: leito fluido em Brownsville, EUA; catalisador circulante em Kellogg, EUA; Arge, em reator multitubular de leito fixo; construção e aprimoramento de plantas na África do Sul (SCHULZ, 1999).

Em seguida, até a década de 1970, se viveu um período de certo abandono da síntese de FT, pois o cenário energético mundial girava em torno de petróleo, que era abundante e barato. Em escala industrial, a única exceção foi a fábrica da Sasol na África do Sul, que

contou com uma política estatal favorável e grandes reservas locais de carvão, que era extremamente barato.

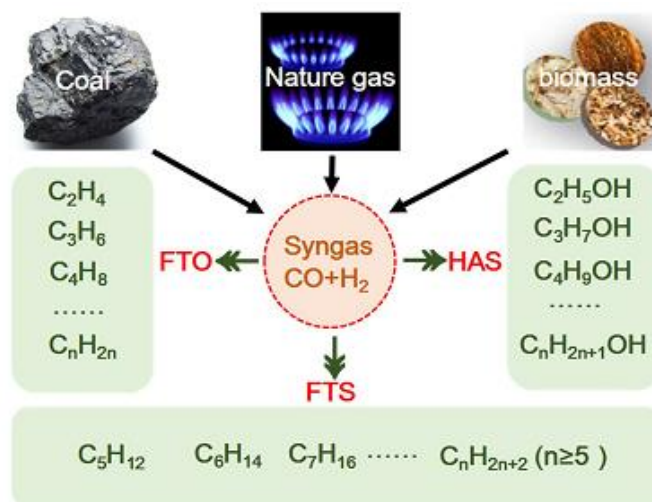
Em meados dos anos 1970, a grande preocupação com a possível escassez das reservas de petróleo, e previsões de eventuais boicotes dos países detentores das maiores jazidas, fez com que a reação de FT voltasse a pauta. Programas de geração de energia ao redor do mundo fomentaram o desenvolvimento da reação com gás de síntese proveniente de carvão.

Por fim, o momento atual de relevância da reação se dá principalmente em função de seu grande potencial de produzir combustíveis verdes, além de sua aplicação na indústria química em geral. A partir da conscientização das empresas com relação a preservação ambiental, iniciou-se uma incessante busca por processos cada vez mais sustentáveis. E a síntese de FT surge como uma boa resposta, pois seu gás de síntese, desde que tenha hidrogênio e monóxido de carbono, pode ser proveniente de fontes mais limpas, como biomassa e gás natural.

2.1.2 Conceito

A síntese de Fischer-Tropsch é um processo exotérmico, que consiste em um conjunto de reações químicas simultâneas, que convertem uma mistura gasosa de H_2 e CO em hidrocarbonetos (parafinas e olefinas) e compostos oxigenados. Atualmente, tem grande aplicabilidade energética, vista como uma rota para a produção de combustíveis líquidos limpos, praticamente livres de enxofre e aromáticos, utilizando-se a biomassa como fonte para o gás de síntese.

A **Figura 1** a seguir ilustra um pouco da versatilidade do processo. Nota-se a origem do gás de síntese sendo proveniente de carvão, gás natural ou biomassa. E também os diferentes produtos da conversão do gás, como: parafinas (FTS), olefinas (FTO) e álcoois (HAS). Como mencionado produtos voltados para a geração de combustíveis e produtos químicos.

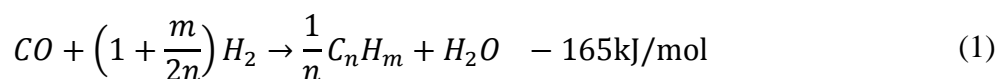
Figura 1 – Origem do Gás de Síntese e Produtos

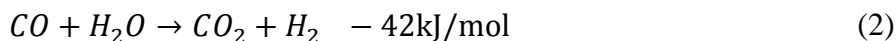
Fonte: Chen, 2017.

A nível molecular, a reação pode ser entendida como uma polimerização, com um funcionamento que formado por uma série de etapas. Incluem: adsorção dos reagentes; iniciação da cadeia; propagação da cadeia; terminação da cadeia; dessorção dos produtos; readsorção e reações posteriores. Os mecanismos cinéticos aplicados na simulação são estudados na Seção 2.1.4.

A amplitude da distribuição dos produtos varia com as condições operacionais, a cinética, mas geralmente pode abranger compostos de 1 até mais de 100 carbonos. Nas parafinas, desde metano até ceras, nas olefinas desde etileno a cadeias igualmente longas. Já produtos oxigenados crescem em uma escala um pouco menor (CIOBÎCĂ et. al., 2013). Os principais sub-produtos da reação são H₂O na reação principal e CO₂ na reação de deslocamento de água ou *water-gas shift* (WGS)

De forma simplificada, o processo pode ser representado pelas duas reações a seguir. A Equação (1) é a síntese de Fischer-Tropsch (FTS) e a Equação (2) é a reação *water-gas shift*. Observa-se que a síntese se resume basicamente a uma hidrogenação exotérmica do monóxido de carbono com polimerização, para formar parafinas e olefinas, além da formação de dióxido de carbono e hidrogênio na reação de deslocamento.





Entre as várias reações secundárias que ocorrem estão: formação de álcoois, oxidação e redução, formação de carbetos, reação de Boudouard, etc. A **Tabela 1** mostra estas reações secundárias.

Tabela 1 – Reações Secundárias

Reações Secundárias	
Álcool	$2n H_2 + n CO \rightarrow C_n H_{2n+2} O + (n - 1) H_2 O$
Oxiredução	$M_x O_y + y H_2 \leftrightarrow y H_2 O + x M$
	$M_x O_y + y CO \leftrightarrow y CO_2 + x M$
Carbetos	$y C + x M \leftrightarrow M_x C_y$
Boudouard	$2 CO \leftrightarrow C + CO_2$

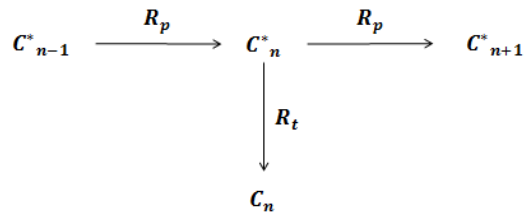
Fonte: Souza, 2017.

2.1.3 Distribuição dos Produtos e Seletividade

Diante de todas as reações que acontecem simultaneamente no processo, são inúmeras as possibilidades de produtos possíveis. Infelizmente, conhecer as reações não é suficiente para prever os produtos formados. Nesse contexto, o conceito da seletividade se torna essencial. Trata-se da preferência do processo em produzir uma molécula ou outra (PRATT, 2012). Quantitativamente, a seletividade para um composto de determinado número de carbonos pode ser avaliada pela Equação (3), onde n é o número de carbonos.

$$S = \frac{(\text{moles de produto com } n \text{ Carbonos}) * n}{(\text{moles de } CO \text{ e } CO_2 \text{ convertidos})} \quad (3)$$

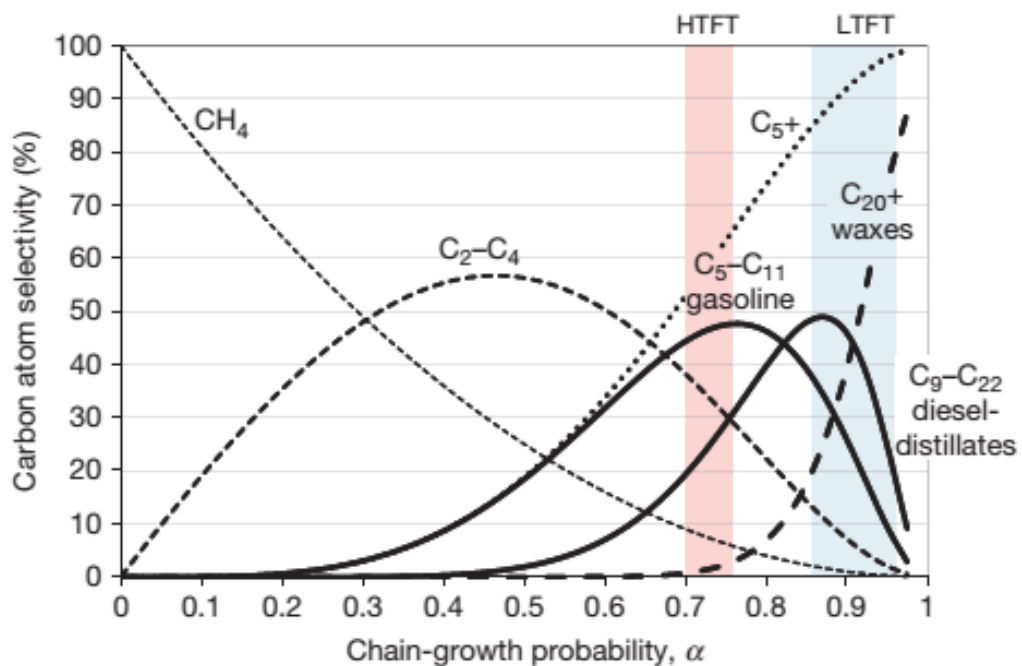
Outro parâmetro importante que se alia a seletividade na previsão da distribuição dos produtos é probabilidade de crescimento da cadeia, representado pela letra α . Esta varia de 0, quando não há crescimento, a 1, quando há crescimento infinito. Essa probabilidade segue o modelo de Anderson-Schultz-Flory (ASF), ilustrado pela **Figura 2**, que mostra os dois caminhos que a cadeia tem: se propagar, com C_{n-1}^* se tornando C_n^* e depois C_{n+1}^* ; ou terminar, com C_n^* se convertendo em C_n . R_P e R_T correspondem a taxa de propagação e de terminação da molécula, respectivamente.

Figura 2 – Crescimento da Cadeia no Modelo ASF

Fonte: Shulz, 1999 (adaptado).

A probabilidade de crescimento da cadeia pode ser entendida possibilidade da cadeia crescer em relação a todas as possibilidades existentes, como a terminação e o próprio crescimento. Matematicamente, é definida pela Equação (4). A **Figura 3** traz a relação entre seletividade (eixo-y) e a probabilidade de crescimento da cadeia (eixo-x), na distribuição dos produtos.

$$\alpha = \frac{R_p}{R_p + R_t} \quad (4)$$

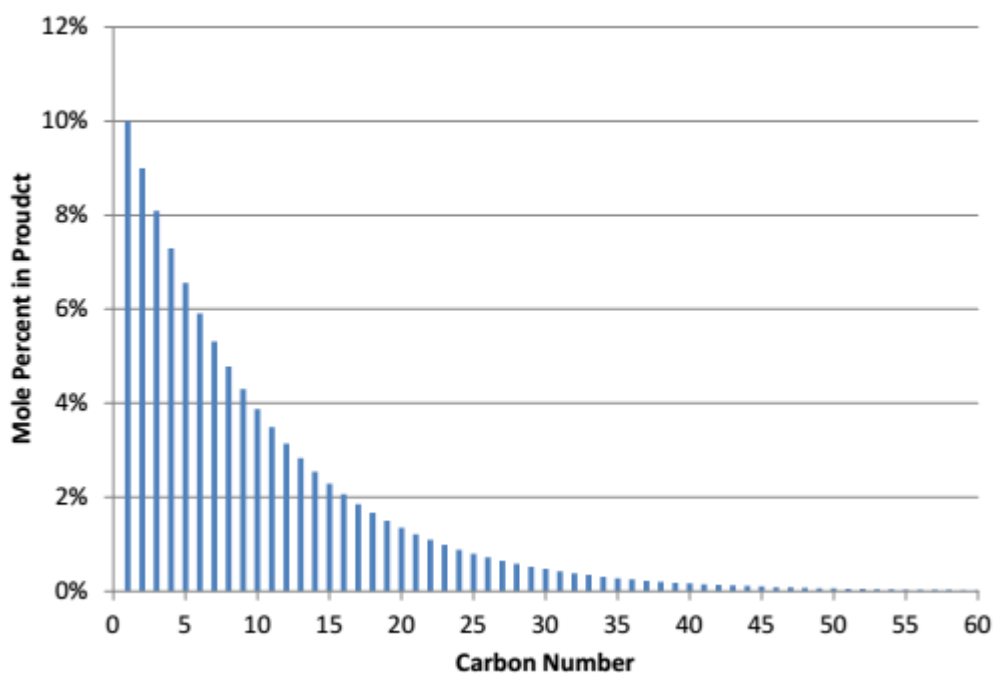
Figura 3 – Probabilidade de crescimento da cadeia

Fonte: CIOBÎCĂ, 2013.

Por sua vez, a Equação (5) é a equação de Schulz-Flory, que, a partir de um valor de α , permite montar a distribuição ASF, representando a porcentagem dos compostos com determinado número de carbonos. Para um valor de $\alpha = 0.9$, para uma faixa de moléculas com até 60 carbonos, a Equação (5) gera uma distribuição mostrada na **Figura 4**. Consideram-se como produtos apenas parafinas e olefinas. O eixo x é o número de carbonos e o eixo y é a porcentagem, em mol, dos produtos.

$$x_n = (1 - \alpha) * \alpha^{n-1} \quad (5)$$

Figura 4 – Distribuição ASF



Fonte: Pratt, 2012

A análise da distribuição confirma o favorecimento para produtos leves, fato que independe do valor de α . Porém, resultados experimentais demonstram seletividades com grandes desvios do modelo ASF. Alguns exemplos são: a do metano (C_1) se mostra maior que a previsão; para etano e eteno (C_2) é o contrário, a seletividade é menor; e compostos maiores se comportam como se cada um tivesse um valor próprio de α , mesmo com o mesmo número de carbonos. Possivelmente em função das diferenças cinéticas nas terminações de parafina e olefina (PRATT, 2012).

Uma explicação mais ampla para esses desvios é dada por van Dijk (2001), que faz menção ao fato de que a síntese de Fischer-Tropsch não é uma polimerização na acepção da definição, como o modelo ASF assume. Segundo ele, difere em três pontos: o monômero (metileno) deve ser formado no sítio na superfície do catalisador pelos reagentes; a taxa de reação depende do tamanho da cadeia; os produtos primários podem sofrer reações secundárias, alterando a distribuição dos produtos. Apesar dessas diferenças, a probabilidade de crescimento da cadeia ainda é um parâmetro muito válido para a avaliação de um reator ou catalisador, por exemplo, ainda que de forma qualitativa.

É fato que as condições operacionais da reação têm influência direta na distribuição dos produtos. Poder expressar essa relação de causa e efeito em termos de seletividade, é interessante no sentido de caracterizar determinado processo. A **Tabela 2** mostra o efeito que o aumento de alguns parâmetros operacionais tem na seletividade. O x representa que o efeito ocorre indubitavelmente, e o z que há uma probabilidade de ocorrer.

Tabela 2 – Efeito dos Parâmetros na Seletividade

Aumento do Parâmetro Operacional	Efeito na seletividade		
	Aumenta α	Diminui α	Não Altera α
Temperatura		X	
Pressão	z (T-alta)		x (T-baixa)
Velocidade do Gás		Z	
Proporção H ₂ /CO		X	
Tamanho da Partícula do Catalisador		X	
Adição de Promotores (K ou Na)	x		

Fonte: Pratt, 2012.

2.1.4 Mecanismo da Reação

A maioria dos produtos da reação de Fischer-Tropsch são hidrocarbonetos de cadeia linear, saturados ou com uma insaturação, formados, de forma mais aceita, a partir da polimerização do metileno (mecanismo do carbeno). Em consequência disso, o foco dos pesquisadores está em elucidar o funcionamento das etapas desse mecanismo, apesar de outros terem sido propostos como o de hidroxicarbeno e o de inserção de CO (FONTENELLE, 2013).

De forma simplificada, o mecanismo do carbeno sugere um crescimento da cadeia carbônica, alquílica ou alquênica, da seguinte maneira: 1) inicia-se com a adsorção da molécula de CO no sítio do catalisador; 2) em seguida há sua dissociação em seus átomos constituintes; 3) moléculas de hidrogênio se aderem ao carbono formando metileno e depois metil; 4) outros grupos metileno formados reagem com o metil, aumentando o radical; 5) por fim, um átomo de hidrogênio, adsorvido no sítio, completa a valência do metileno ligado ao sítio, liberando assim a molécula (CAMPANARIO et. al., 2017).

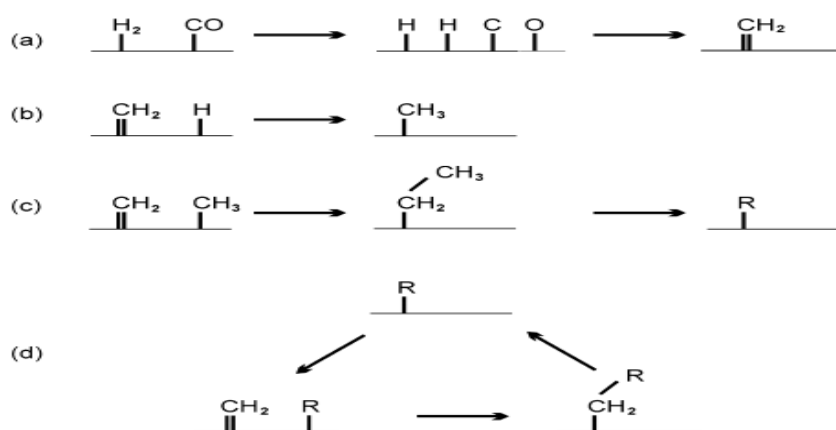
Os mecanismos alquil e alquenil mostrados a seguir são proposições que sugerem a sucessão de etapas que ocorrem na propagação e terminação da cadeia de hidrocarbonetos. Foram propostos por Brady e Pettit, na década de 1980.

2.1.4.1 Mecanismo Alquil

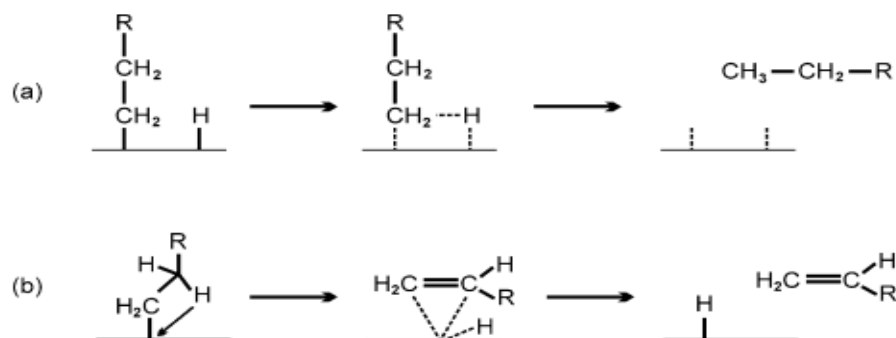
Baseia-se principalmente em três premissas básicas: reação entre o metileno e o hidrogênio, ambos na superfície do catalisador; crescimento da cadeia graças a consecutivas inserções de metilenos na ligação metal-alquil; e na terminação da cadeia devido à eliminação de um β -hidreto, gerando α -olefinas ou a redução por hidretos de superfície originando alcanos. (FONTENELLE, 2011).

A **Figuras 5** mostra as etapas da propagação: a) formação do metileno, b) início da cadeia, c) crescimento da cadeia e d) propagação. Já a **Figura 6** traz as terminações que produzem alcanos e alcenos, respectivamente.

Figura 5 - Propagação



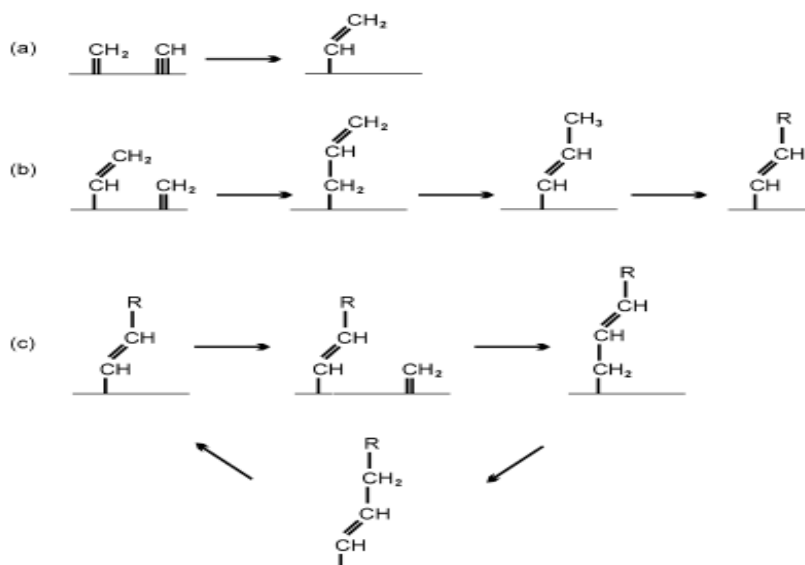
Fonte: Fontenelle, 2011.

Figura 6 - Terminação

Fonte: Fontenelle, 2011

2.1.4.2 Mecanismo Alquenil

Segundo Maitlis (1989), o mecanismo propõe que o metileno que se polimeriza é formado por uma quimissorção dissociativa do gás de síntese somado a hidrogenação do carbeno na superfície do catalisador. As etapas mostradas na **Figura 7** são: a) iniciação da cadeia pela formação do radical vinílico ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) a partir do metino e metileno na superfície; b) crescimento da cadeia pela reação do radical vinílico com o metileno, formando o radical alílico ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$). Este, por sua vez, sofre isomerização gerando espécies alquenílicas ($-\text{CH}=\text{CHCH}_3$); c) terminação através de redução com hidrogênio do radical alquenil, formando olefinas (FONTENELLE, 2011).

Figura 7 – Mecanismo Alquenil

Fonte: Fontenelle, 2011.

2.1.4.3 Formação de Metano e Etileno

As moléculas mais simples das parafinas e olefinas não se formam, obviamente, como consequência de polimerização. De acordo com Fernandes (2005), o metano se forma pela junção de um metileno com um hidreto, no sítio do catalisador, seguido de sua dessorção. O etano por sua vez, é produzido pela união de duas moléculas de metileno, com sua posterior dessorção.

2.2 TEORIA DO ESTADO QUASI-ESTACIONÁRIO

Mecanismos cinéticos que descrevem sistemas químicos normalmente apresentam espécies com altas concentrações, reagentes e produtos, e espécies com concentrações extremamente baixas, conhecidos como ‘intermediários’. Suas concentrações são baixas pois suas velocidades de formação são pequenas em comparação com suas velocidades de consumo, dentro do contexto das substâncias de interesse. A aproximação do estado quasi-estacionário é usada para remover do modelo esses intermediários de baixa concentração e muito reativos, deixando o modelo mais simples, dependendo apenas dos reagentes e produtos (PANTEA et. al., 2014).

Essa aproximação é usada no caso descrito acima, quando uma parte do sistema reage de forma muito mais rápido do que a outra, entrando em equilíbrio (regime permanente) mais facilmente. Essa parte (intermediários) destoa de tal forma que é dita estar em estado estacionário paralelamente ao resto do sistema. A teoria é assim chamada, pois apenas parte do sistema (‘quase’ todo) se encontra no estado estacionário. Eliminando a dependência temporal dessa parte rápida do sistema torna reduz o número de variáveis simplificando o modelo (MERZ, 2017).

A teoria se baseia no equilíbrio rápido das espécies intermediárias, que estão sendo formadas e consumidas de forma acelerada. Ao considerar que esse processo ocorre em uma escala de tempo menor do que a da formação e consumo dos produtos e reagentes é possível tornar a taxa total de formação dos intermediários igual a zero. Com isso, chega-se a um sistema de equações algébricas que expressa a concentração dos intermediários em função dos reagentes e produtos. Posteriormente, todo o modelo estará expresso com equações dependentes apenas das concentrações dos reagentes e produtos (PANTEA et. al., 2014).

Matematicamente, esses intermediários muito reativos e de ‘vida curta’ terão suas concentrações consideradas constantes. Em consequência disso, sua derivada, que representa sua taxa de variação no tempo, se torna nula. Nos mecanismos alquil e alquenil estudados anteriormente, por exemplo, a concentração dos radicais intermediários de n carbonos $[R(n)]$ (parafinas) e $[R''(n)]$ (olefinas) é constante. Logo, suas taxas de variação no tempo serão zero: $d[R(n)]/dt = 0$ e $[R''(n)]/dt = 0$.

2.3 CATALISADORES

Em geral, aplicação de catalisadores em qualquer processo exige que este seja ativo, estável nas condições operacionais, seletivo aos produtos de interesse, resistente e com longa vida útil. Na síntese de Fischer-Tropsch, devem possuir atividade para hidrogenação, capacidade de formação de carbonilas metálicas e favorecer o crescimento da cadeia em detrimento de sua terminação. Os catalisadores que, reconhecidamente, se enquadram nestas condições são: ferro, cobalto, rutênio e níquel (SOUZA, 2007).

O Rutênio é o mais ativo dos catalisadores para a reação de FT. Trabalha em baixas temperaturas gerando produtos de cadeia longa. Porém, é muito caro e escasso na natureza. Não podendo ser aplicado em escala industrial. Já o Níquel se mostra muito ativo a hidrogenação, produzindo muito mais metano em relação a outros produtos maiores (YAMADA, 2011). Isso inviabiliza sua aplicação uma vez que o interesse é obter produtos de grande massa molar.

Portanto, apenas Ferro e Cobalto são aplicados industrialmente. Catalisadores de ferro são largamente aplicados, pois apresentam alta atividade, baixo custo e são flexíveis quanto às condições temperatura. Tende a produzir maiores quantidades de olefinas e espécies oxigenadas. Quando catalisada por cobalto, a reação favorece uma maior formação de parafinas lineares. Cobalto apresenta grande estabilidade e uma baixa atividade para a reação WGS.

2.3.1 Catalisador de Ferro

A síntese de FT catalisada por ferro está entre os processos mais estudados no ramo da catálise heterogênea. Isso se explica em parte por sua grande versatilidade, que pode produzir hidrocarbonetos leves para a indústria química ou de combustíveis, ou pesados para o mercado das ceras, por exemplo. Sua aplicação comercial data desde a década de 1950, pela Sasol, na África do sul.

O catalisador de ferro apresenta uma seletividade manipulável, ou seja, variando parâmetros da reação como temperatura, pressão e proporção H_2/CO ou adicionando promotores, consegue-se produtos diferentes. À baixas temperaturas (220-250°C), a tendência de crescimento, α , aumenta consideravelmente, garantindo produtos com pelo menos 21 carbonos. À altas temperaturas o α diminui para menos de 0.7, formando produtos leves (CIOBÎCĂ, 2013).

Outra característica é alta atividade para a reação WGS, que é favorecida quando o gás de síntese é rico em CO, pois este pode reagir com a água formada na reação principal formando H_2 e CO_2 . Essa reação comprova a tendência do Fe de remover oxigênio através do CO_2 , e não só pela água. Com cobalto, em torno de 99 % do oxigênio é removido na água (YAMADA, 2011).

Entre as desvantagens do catalisador de ferro estão: sua atividade diminui em consequência de inibição por água; se desativa rapidamente pela oxidação e deposição de coque; não é termodinamicamente estável nas condições da reação, se convertendo em formas mais estáveis e menos ativas como carbetos e/ou óxidos de ferro (JAGER et. al., 1995).

2.3.2 Catalisador de Cobalto

Em sua patente original, em 1925, Fischer e Tropsch já tinham cobalto como catalisador para a reação. A comercialização da síntese de Fischer-Tropsch pela Alemanha e pelo Japão durante a Segunda Guerra Mundial era baseada inteiramente no catalisador de cobalto. No período pós-guerra até a crise do petróleo na década de 1970 o foco mudou para os catalisadores de ferro e em seguida retornou para o cobalto (CIOBÎCĂ et. al., 2013).

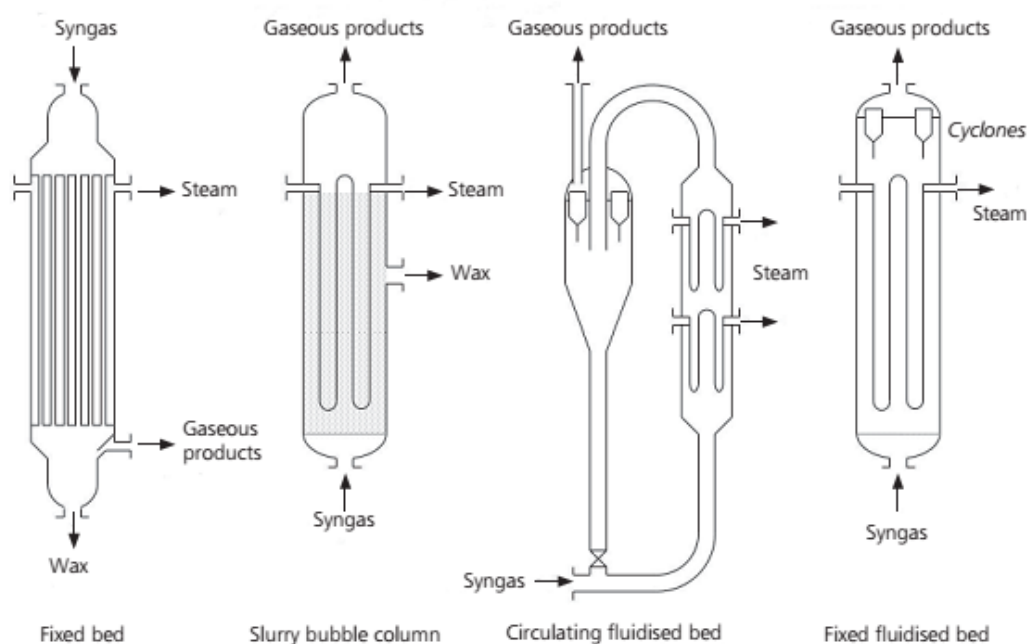
Cobalto é utilizado exclusivamente na síntese à baixa temperatura, normalmente com suporte de alta área superficial como Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 . Sua seletividade é extremamente dependente das pressões parciais de H_2 e CO , sendo que última é preferivelmente mantida alta para evitar formação em excesso de metano (YAMADA, 2011). É aplicado em reatores de leito fixo, leito de lama e de micro-canais.

O mecanismo cinético da reação catalisada por cobalto inclui a readsorção das olefinas. Nesta etapa, as α -olefinas formadas readsorvem no sítio do catalisador e se convertem em parafinas. Esse aspecto contribui para a maior fração de parafinas observada na distribuição dos produtos. Além disso, não sofre inibição pela água, apresentando maior conversão.

2.4 REATORES

Os reatores da síntese de Fischer-Tropsch podem ser classificados de acordo com sua temperatura de operação e o catalisador utilizado. Os reatores de baixa temperatura (LTFT) operam entre 200°C e 250°C , podendo ter catalisador de ferro (Fe-LTFT) ou cobalto (Co-LTFT). Estes Fe-LTFT produzem produtos mais pesados com presença de olefinas médias, e os Co-LTFT produzem produtos de peso médio com baixa fração de olefinas. Os reatores de alta temperatura (HTFT) operam entre 320°C e 350°C e utilizam principalmente catalisadores de ferro. Os Fe-HTFT produzem conteúdos mais leves com maior fração de olefinas. (PRATT, 2012).

Os tipos de reatores usados na reação de Fischer-Tropsch estão ilustrados na **Figura 8**. Operando em baixa temperatura, estão os reatores de leito fixo (LF), originalmente operando apenas com leito gotejante, e os de coluna de lama borbulhante (CLB), aplicados mais recentemente. Ambos com produtos nas fases líquida e gasosa. De alta temperatura têm-se os reatores de leito fluidizado, inicialmente mais operado com leito circulante (LFC) e mais recentemente com leito fluidizado fixo (LFF). Fornecem produtos em fase gasosa (CIOBÎCÃ et. al., 2013).

Figura 8 – Tipos de Reatores

Fonte: Klerk, 2010.

2.4.1 Reator de Leito Fixo

O reator de leito fixo voltado para a síntese de Fischer-Tropsch é de forma grosseira um trocador de calor casco e tubo, onde a reação ocorre nos tubos e o líquido refrigerante, água, circula no casco para realizar o controle de temperatura removendo o calor (PRATT, 2012). Mais especificamente, é composto por um feixe de tubos de até 5 cm de diâmetro, que comportam o leito do catalisador. O gás de síntese inserido no topo, passa pelos tubos, entrando em contato com o leito, ocorrendo assim a reação. Os produtos são retirados no fundo do leito.

Entre as vantagens da aplicação de reatores de leito fixo nesta reação, destacam-se: melhor controle da temperatura, em função de uma eficiente troca térmica, favorecida por um escoamento turbulento do gás de síntese; menor custo operacional, por não ser composto de partes móveis; favorecimento para a formação de cadeias mais longas, ao contrário do leito fluidizado, por exemplo; fornece os produtos separados do catalisador, diferentemente do leito de lama. (FONTENELLE, 2013).

2.5 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH INTEGRADA A UM PROCESSO

Como mencionado na introdução, a síntese de Fisher-Tropsch faz parte das tecnologias XtL. E a reação catalítica em si, é apenas uma etapa do processo, e não resulta nos combustíveis ou produtos químicos já prontos. A transformação da matéria-prima até o produto final se dá em três etapas: produção do gás de síntese, conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos, processamento dos hidrocarbonetos em produtos acabados (KLERK, 2011).

O processo de produção do gás de síntese varia de acordo com a matéria-prima, mas costuma expor a fonte de carbono a alta temperatura e atmosfera de oxigênio. No caso do carvão, este é primeiramente limpo e pulverizado, depois é alimentado em um gaseificador, onde reage com oxigênio e vapor. Para a biomassa, as condições do processo variam de acordo com o tipo de material, mas incluem sistemas catalíticos, não catalíticos, gaseificação por vapor, em gaseificadores de leito fluidizado circulante, gaseificadores de ciclone, etc. (GUPTA et. al., 2011).

A etapa de acabamento dos produtos da reação de Fischer-Tropsch depende da faixa de carbonos obtida, do produto de interesse que se está almejando, da estrutura da refinaria, etc. Essa faixa, mostrada na **Tabela 3**, mostra o número de carbonos predominantes na constituição de alguns produtos visados na indústria petroquímica. A partir deste conhecimento, pode-se iniciar a terceira etapa, para enfim, ter os produtos finais.

Tabela 3 – Faixa de Carbonos de Alguns Produtos

Produto	Faixa de Carbono
Gás Residual	C ₁ -C ₂
GLP	C ₃ -C ₄
Gasolina/Nafta	C ₄ -C ₁₀
Combustível de Aviação	C ₉ -C ₁₂
Destilado	C ₁₁ -C ₂₂
Cera Leve	C ₂₄ -C ₃₅
Cera Pesada	C ₃₆ +

Fonte: Pratt, 2012 (adaptado).

Um exemplo da reação de FT integrada a um processo maior, que resulta em produtos finais, está no fluxograma da **Figura 5**, que mostra uma instalação da planta Oryx de GtL, situada no Qatar. Foi inaugurada em 2006, em parceria da Qatar Petroleum, Sasol e ExxonMobil (DAYA, 2006).

Parte do gás residual que não é reciclado é resfriado criogenicamente para condensar hidrocarbonetos de 3 ou mais carbonos e água, formando a corrente de recuperação do lado pesado (*heavy end recovery stream*). Essa corrente, juntamente com o condensado quente, passa por uma coluna de stripping, para separar o CO e o CO₂. A corrente livre desses compostos é enviada a refinaria como um condensado frio (*cold condensate*).

Na refinaria, a cera e o condensado frio, vindo da seção de síntese são processados visando produtos de interesse. Após passar por um hidrocraqueamento e um fracionamento, obtém-se os produtos Destilado, Nafta e GLP. O gás residual também tem potencial para ser um produto final por si só, mas na conformação da planta Oryx, participa do processo no reciclo interno para ajustar o gás de síntese e na formação da corrente de recuperação do lado pesado.

2.6 PLANTAS DE FISCHER-TROPSCH NO MUNDO

A **Tabela 4** mostra as principais plantas que aplicam a síntese de Fischer-Tropsch comercialmente. Os maiores destaques de maior sucesso são a Sasol e a Shell, evidenciado por suas largas capacidades produtivas.

Tabela 4 – Plantas de FT

NOME	LOCAL	DATA	TECNOLOGIA	MATÉRIA-PRIMA	PRODUÇÃO (BARRIS)	PRODUTO PRINCIPAL
Sasol 1	Sasolburgo, África do Sul	1955-hoje	Fe-HTFT LFC (até 1990); Fe-LTFT CLB (1990-hoje); Fe-LTFT LF (sempre)	Carvão (até 2005); Gás Natural (2005-hoje)	6750/dia (original)	Gasolina (início); Ceras e Produtos Químicos (hoje)
Sasol 2 e Sasol 3	Secunda, África do Sul	2: 1980-hoje; 3: 1983-hoje	Fe-HTFT CLB (até 1995); Fe-HTFT LFF	Carvão	120000/dia	Gasolina
Mossgrass	Baía Mossel, África do Sul	1993-hoje	Fe-HTFT LFC	Gás Natural	24000/dia	Gasolina e Diesel
Shell Bintulu	Bintulu, Malásia	1993-hoje	Co-LTFT LF	Gás Natural	12000/dia	Destilado
Pearl GTL	Ras Laffan, Qatar	2011-hoje	Co-LTFT LF	Gás Natural	140000/dia	Destilado
Oryx GTL	Ras Laffan, Qatar	2007-hoje	Co-LTFT CLB	Gás Natural	24000/dia	Destilado
Escravos GTL	Escravos, Nigéria	2013-hoje	Co-LFTF CLB	Gás Natural	34000/dia	Destilado
Sinopec/Syntroleum Demonstration Facility	Zhenhai, China	2011	Não divulgado	Carvão, Coque, Asfalto	80/dia	Produtos Químicos
Syntroleum Catoosa Demonstration Plant	Catoosa, OK, EUA	2003-2006	CLB	Gás Natural	70/dia	Diesel para blending
Rentech	Commerce City, CO, EUA	2008-hoje	Fe-LTFT CLB	Gás Natural e Coque de petróleo	7-10/dia	Jet e Diesel

Fonte: Pratt, 2012 (adaptada)

3. METODOLOGIA

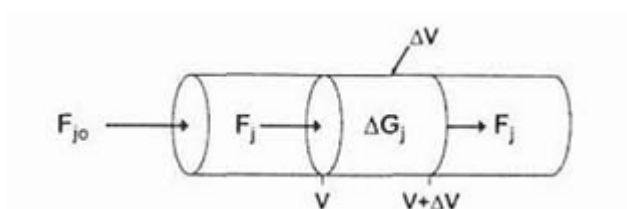
O modelo matemático utilizado nas simulações computacionais da reação de Fischer-Tropsch consistiu de equações de balanços de fluxo molar realizados no reator tubular, aliado ao modelo cinético proposto por Raje e Davis (1997) para catalisador de Ferro. As hipóteses simplificadoras assumidas na proposição do modelo foram:

- Operação em regime estacionário;
- Reação isotérmica;
- Gás de síntese passando em regime pistonado;
- Resistência à transferência de calor e massa entre o gás e o catalisador desprezível;
- Gradiente radial de concentração e temperatura dentro do tubo desprezível;
- Gradiente de concentração e temperatura dentro do catalisador desprezível;
- Cinética intrínseca para as reações FTS e WGS;
- Pressão total constante ao longo do reator.
- Mecanismos alquil e alquenil ocorrendo simultaneamente na reação.

3.1 BALANÇO MOLAR

As equações de balanço do modelo foram deduzidas de forma simples, a partir de um volume de controle do reator tubular, conforme a **Figura 10** abaixo. Um balanço para espécie j fornece a Equação (6).

Figura 10 – Reator Tubular



Fonte: Fogler, 2005.

$$F_j|_V - F_j|_{V+\Delta V} + r_j \cdot \Delta V = \frac{\partial C_j}{\partial t} \cdot \Delta V \quad (6)$$

Dividindo ambos os lados por ΔV :

$$\frac{F_j|_V - F_j|_{V+\Delta V}}{\Delta V} + r_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (7)$$

Fazendo o $\lim \Delta V \rightarrow 0$, tem-se:

$$-\frac{\partial F_j}{\partial V} + r_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (8)$$

Por ser uma operação em estado estacionário, o termo do acúmulo é cancelado. Rearranjando a equação, obtém-se:

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j \quad (9)$$

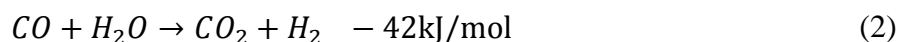
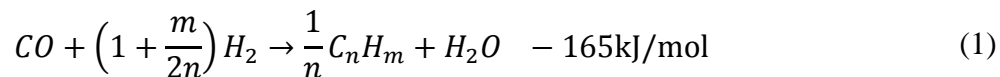
Considera-se o volume do reator como o produto de sua área transversal por seu comprimento, $V = A \cdot z$, sendo A - área e z - comprimento. Como não há gradiente radial de concentração, não há variação com a área transversal, tornando-a constante no diferencial. Também, por se tratar de uma lei de velocidade em função da massa de catalisador, é necessário incluir a densidade aparente na equação, de forma a corrigir as unidades. A equação genérica, portanto, fica:

$$\frac{dF_j}{dz} = A \cdot \rho_{aparente} \cdot r_j \quad (10)$$

3.2 LEIS DE VELOCIDADE

As reações FTS e WGS, mostradas nas Equações (1) e (2), são as duas consideradas na proposição do modelo, desconsiderando as reações secundárias mostradas na Tabela 1. As leis de velocidade aplicadas para cada uma foram propostas por Raje e Davis (1997) e

aparecem nas Equações (11) e (12). Os valores das constantes cinéticas, com suas unidades, estão ilustrados na **Tabela 5**.



$$R_{FTS} = \frac{k_{FTS} \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{(P_{CO} + a \cdot P_{H_2O})} \quad (11)$$

$$R_{WGS} = \frac{k_{WGS} \cdot (P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{K_1})}{(P_{CO} + K_2 \cdot P_{H_2O})^2} \quad (12)$$

Tabela 5 – Parâmetros Cinéticos

Constante	Valor	Unidade
k _{FTS}	0.1106	mol/kg.s.Mpa
a	3.016	-
k _{WGS}	0.0292	mol/kg.s
K ₁	85.81	-
K ₂	3.07	-

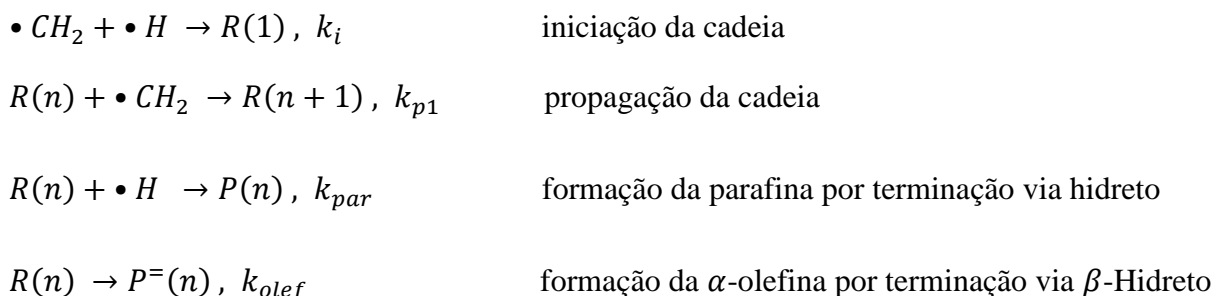
Fonte: Rajé e Davis, 1997

3.3 MODELO CINÉTICO

Conforme mencionado no início desta seção, o modelo adotado considera que os mecanismos alquil e alquenil ocorrem simultaneamente durante a reação, tanto na distribuição dos produtos quanto na polimerização das espécies de CO. Seguindo o trabalho de FERNANDES (2005), estudou-se o modelo cinético adotado.

3.3.1 Mecanismo Alquil

O mecanismo alquil pode ser representado pelas seguintes reações, com suas respectivas constantes cinéticas:



Um balanço de massa para o radical $R(n)$, a espécie de propagação, pode ser feita observando as etapas mostradas nas reações acima. O radical $R(n)$ é formado pela propagação das espécies ‘anteriores’ $R(n-1)$ e é consumido três situações: pela sua própria propagação, formando $R(n+1)$; pela sua terminação para formar parafina; e pela sua terminação para forma olefinas. O balanço da Equação (13) mostra matematicamente.

$$\frac{dR(n)}{dt} = k'_{p\cdot} [\bullet CH_2] \cdot R(n-1) - k'_{p\cdot} [\bullet CH_2] \cdot R(n) - k_{olef} \cdot R(n) - k'_{par\cdot} [\bullet H] \cdot R(n) \quad (13)$$

Neste processo de polimerização, os radicais são formados e consumidos muito rapidamente, de modo que se considera a concentração de $R(n)$ constante, de acordo com a teoria do estado quasi-estacionário. Aplicando este conceito no balanço anterior, chega-se na Equação (14):

$$R(n) = \frac{k'_{p\cdot} [\bullet CH_2] \cdot R(n-1)}{k'_{p\cdot} [\bullet CH_2] + k'_{par\cdot} [\bullet H] + k_{olef}} \quad (14)$$

A formação dos primeiros radicais, $R(1)$, que iniciam a polimerização, ocorre conforme a Equação (15). E aplicando a teoria do estado quasi-estacionário, chega-se na Equação (16).

$$\frac{dR(1)}{dt} = k_i \cdot [\bullet CH_2] \cdot [\bullet H] - k'_p \cdot [\bullet CH_2] \cdot R(1) \quad (15)$$

$$R(1) = \frac{k_i \cdot [\bullet CH_2] \cdot [\bullet H]}{k'_p \cdot [\bullet CH_2]} = \frac{k_i \cdot [\bullet H]}{k'_p} \quad (16)$$

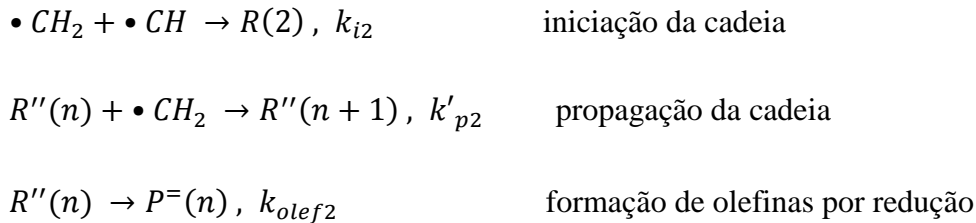
E por fim, um balanço de massa para a formação das parafinas e olefinas, segundo o mecanismo alquil, é mostrado nas Equações (17) e (18).

$$\frac{dP(n)}{dt} = k'_{par} \cdot [\bullet H] \cdot R(n) \quad (17)$$

$$\frac{dP^=(n)}{dt} = k_{olef} \cdot R(n) \quad (18)$$

3.3.2 Mecanismo Alquenil

De forma semelhante ao alquil, o mecanismo alquenil ocorre pelas etapas:



Analogamente ao balanço feito para o radical $R(n)$, é possível fazer o mesmo para $R''(n)$ neste mecanismo alquenil. A espécie $R''(n)$ é formada pela propagação da espécie $R''(n-1)$ e consumida tanto pela sua própria propagação gerando $R''(n+1)$ quanto por sua terminação gerando olefinas. A Equação (19) mostra esse balanço.

$$\frac{dR''(n)}{dt} = k'_{p2} \cdot [\bullet CH_2] \cdot R''(n-1) - k'_{p2} \cdot [\bullet CH_2] \cdot R''(n) - k_{olef2} \cdot R''(n) \quad (19)$$

Aplicando a teoria do estado quasi-estacionário, tem-se:

$$R''(n) = \frac{k'_{p2} \cdot [\bullet CH_2] \cdot R''(n-1)}{k'_{p2} \cdot [\bullet CH_2] + k_{olef2}} \quad (20)$$

A taxa de geração de seu radical iniciador é trazida pela Equação (21). E chega-se na Equação (22) aplicando a aproximação e rearranjando a equação.

$$\frac{dR''(2)}{dt} = k_{i2} \cdot [\bullet CH_2] \cdot [\bullet CH] - k'_{p2} \cdot [\bullet CH_2] \cdot R''(2) \quad (21)$$

$$R''(2) = \frac{k_{i2} \cdot [\bullet CH_2] \cdot [\bullet CH]}{k'_{p2} \cdot [\bullet CH_2]} = \frac{k_{i2} \cdot [\bullet CH]}{k'_{p2}} \quad (22)$$

Por fim, a geração das olefinas, segundo o mecanismo é:

$$\frac{dP^=(n)}{dt} = k_{olef2} \cdot R''(n) \quad (23)$$

3.3.3 Metano e Eteno

Naturalmente, a formação da primeira parafina, metano, e da primeira olefina, etileno, não são consequências de polimerização. Conforme as reações mostram, o metano é formado pela terminação do radical $R(1)$ reagindo com hidrogênio de superfície e o etileno é produzido pela reação de duas moléculas de metileno ($\bullet CH_2$).

$R(1) + \bullet H \rightarrow P(1)$, k'_{met} formação de metano por redução com hidreto de superfície

$\bullet CH_2 + \bullet CH_2 \rightarrow P^=(2)$, k'_{o2} terminação do metileno

A geração desses produtos é mostrada nas Equações (24) e (25):

$$\frac{dP(1)}{dt} = k'_{met} \cdot [\bullet H] \cdot R(1) \quad (24)$$

$$\frac{dP^=(2)}{dt} = k'_{o2} \cdot [\bullet CH_2] \cdot [\bullet CH_2] \quad (25)$$

3.3.5 Cálculos do Modelo

Infelizmente, a maneira como as equações estão explicitadas, não permite a simulação da reação. É necessário, primeiro, substituir os intermediários ($\bullet H$ e $\bullet CH_2$) por termos de valores conhecidos ou que podem ser obtidos a partir de parâmetros da reação como pressão, temperatura, concentrações iniciais, etc.

Para isso, deve-se lembrar que a taxa de reação, R_{FTS} , reflete principalmente a velocidade de propagação da cadeia de hidrocarbonetos, que é na verdade o consumo de metileno. Em termos matemáticos, temos a taxa de reação sendo:

$$R_{FTS} = k_p \cdot [\bullet CH_2] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} R(n) \quad (26)$$

Assumindo o estado quasi-estacionário, o somatório dos radicais torna-se constante, resultando em uma proporcionalidade direta entre a taxa da reação e a velocidade de formação das espécies de metileno. Assim, pode-se definir a constante da reação de Fischer-Tropsch, que é conhecida, como, $k_{FTS} = k_p \cdot \sum_{n=1}^{\infty} R(n)$. Dessa forma, a velocidade da reação passa a ser:

$$R_{FTS} = k_{FTS} \cdot [\bullet CH_2] \quad (27)$$

E finalmente, tem-se uma expressão, na Equação (28), para o intermediário metileno. A concentração do intermediário metino $[\bullet CH]$ é considerada muito semelhante a do metileno, podendo ser representado da mesma forma.

$$[\bullet CH_2] = \frac{R_{FTS}}{k_{FTS}} \quad (28)$$

$$[\bullet CH] = \frac{R_{FTS}}{k_{FTS}} \quad (29)$$

Por sua vez, o valor da concentração do hidreto $\bullet H$ será proporcional a sua taxa de adsorção na superfície do catalisador. Esta, naturalmente, está relacionada a quantidade de moléculas de hidrogênio ou seja, a pressão parcial deste reagente. Portanto, a essa concentração pode ser expressa pela Equação (29).

$$[\bullet H] = k \cdot P_{H_2} \quad (30)$$

Agora que os intermediários estão em função de parâmetros conhecidos, a substituição das equações (28), (29) e (30) nas Equações (14) a (25) (excetuando a 15, 19, 21) fornece as equações em forma plausível para a simulação.

As equações (31) e (32) são para os radicais iniciadores. Fazendo $k_p = k'_p/k$ e que $k_{p2} = k'_{p2} \cdot k_{FTS}$.

$$R(1) = \frac{k_i \cdot P_{H_2}}{k_p} \quad (31)$$

$$R''(2) = \frac{k_{i2} \cdot R_{FTS}}{k_{p2}} \quad (32)$$

As Equações (33) e (34) são para radicais quaisquer, de parafinas e olefinas. Redefiniu-se $k_p = k'_p/k_{FTS}$ e $k_{par} = k'_{par} \cdot k$.

$$R(n) = \frac{k_p \cdot R_{FTS}}{k_p \cdot R_{FTS} + k_{par} \cdot P_{H_2} + k_{olef}} \cdot R(n-1) \quad (33)$$

$$R''(n) = \frac{k_{p2} \cdot R_{FTS}}{k_{p2} \cdot R_{FTS} + k_{olef2}} \cdot R''(n-1) \quad (34)$$

As Equações (35), (36) e (37) representam a geração de metano, etano e etileno respectivamente. Chamando $k_{met} = k'_{met} \cdot k$ e $k_{O_2} = k'_{O_2}/k_{FTS}^2$

$$\frac{dP(1)}{dt} = k_{met} \cdot P_{H_2} \cdot R(1) \quad (35)$$

$$\frac{dP(2)}{dt} = k_{et} \cdot P_{H_2} \cdot R(2) \quad (36)$$

$$\frac{dP^=(2)}{dt} = k_{O_2} \cdot R_{FTS}^2 \quad (37)$$

E finalmente, as equações (38) e (39) são da geração das parafinas e olefinas genéricas. Definindo $k_{par} = k'_{par} \cdot k$ tem-se:

$$\frac{dP(n)}{dt} = k_{par} \cdot P_{H_2} \cdot R(n) \quad (38)$$

$$\frac{dP^=(n)}{dt} = k_{olef} \cdot R(n) + k_{olef2} \cdot R''(n) \quad (39)$$

Os valores das constantes do modelo cinético, presentes nas Equações de (31) a (39) são apresentados na **Tabela 6**. Foram obtidos por MAZZONE (2006) a partir da validação do modelo com dados experimentais de RAJE e DAVIS (1997) e DONNELLY e SATTERFIELD (1989).

Tabela 6 – Constantes Cinéticas do Modelo

Constante	Valor	Unidade
k_i	0.4963	MPa^{-1}
k_{i2}	8.054	mol/h
k_p	0.3530	h/mol
k_{p2}	0.4206	h/mol
k_{par}	0.02314	$\text{MPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
k_{olef}	0.003487	h^{-1}
k_{olef2}	0.04792	h^{-1}
k_{met}	0.06386	$\text{MPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
k_{et}	0.02421	$\text{MPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
k_{O2}	0.09994	h/mol

Fonte: Mazzone, 2006.

3.4 EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DO MODELO E CONDIÇÕES OPERACIONAIS

As equações dos balanços materiais para H_2 , CO , H_2O , CO_2 , parafinas e olefinas, respeitando a estequiometria das reações e as relações de produção e consumo, estão explicitadas nas equações de (40) a (45) a seguir. Para as parafinas e olefinas, trabalhou-se com o número de carbonos até 15, ou seja, os produtos de maior cadeia possível são pentadecano e pentadeceno. Além disso, os parâmetros das condições operacionais e do reator estão na **Tabela 7**.

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = \rho \cdot A \cdot (-2 \cdot R_{FTS} - R_{WGS}) \quad (40)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = \rho \cdot A \cdot (-R_{FTS} - R_{WGS}) \quad (41)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = \rho \cdot A \cdot (+R_{FTS} - R_{WGS}) \quad (42)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz} = \rho \cdot A \cdot (R_{WGS}) \quad (43)$$

$$\frac{dF_{P(n)}}{dz} = V \cdot \frac{dP(n)}{dt} \quad (44)$$

$$\frac{dF_{P^=(n)}}{dz} = V \cdot \frac{dP^=(n)}{dt} \quad (45)$$

Tabela 7 – Condições Operacionais

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Temperatura	T	270	°C
Pressão Total	P	1.0 - 4.0	Mpa
Velocidade de Escoamento do Gás	u	1.0 - 10.0	m/s
Proporção H ₂ /CO	Q	0.5 - 2.0	-
Densidade Aparente do Catalisador	r	647	kg/m ³
Comprimento do Reator	L	10.0	m
Diâmetro do Reator	D	0.025	m
Porosidade do Leito Fixo	ε	0.60	-
Diâmetro do Catalisador	D _P	70.0 x 10 ⁻⁶	m

Fonte: Mazzone, 2006 (adaptado).

3.5 SIMULAÇÃO

A simulação da reação foi feita no software MATLAB versão R2015b, a partir da definição das equações diferenciais, das condições iniciais e do vetor das posições. Este último representa o comprimento de 10 metros do reator, dividido em dez porções iguais, de 1 metro cada. A ferramenta utilizada na resolução foi o solver *ode45*, que aplica Runge-Kutta de 4ª e 5ª ordem. Avaliaram-se os resultados fornecidos pela simulação variando-se dois parâmetros, a pressão total e a proporção H₂/CO, dentro de uma faixa, conforme a **Tabela 8**.

Tabela 8 – Variação dos Parâmetros

Parâmetro	Faixa	Ponto Central	Unidade
Pressão Total	1.0 - 4.0	2.5	Mpa
Proporção H ₂ /CO	0.5 - 2.0	1.25	-

Fonte: Autor, 2017.

Enquanto se variava um parâmetro, o outro era mantido fixo em seu ponto central, e vice-versa. Quanto às condições iniciais, houve duas diferentes. Uma em que na entrada do reator só havia a concentração inicial dos reagentes (H_2 e CO), e outra em que além dos reagentes, também havia H_2O na entrada do reator, definida como metade da concentração de CO . As **Tabelas 9 e 10** trazem as condições iniciais.

Tabela 9 – Condições Iniciais sem H_2O

Condições Iniciais	
Substância	Concentração (mol/m^3)
H_2	$P_{H_2}/R.T$
CO	$P_{CO}/R.T$
H_2O	0
CO_2	0
Parafinas	0
Olefinas	0

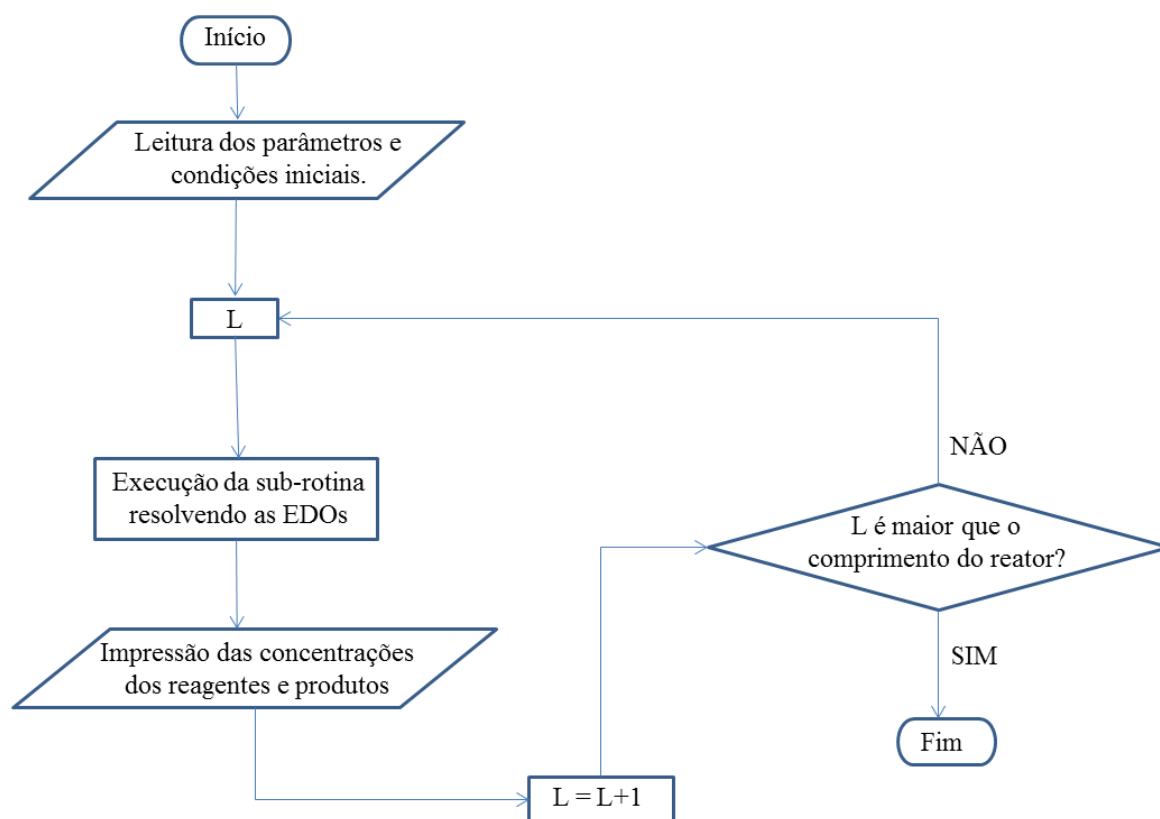
Fonte: Autor, 2017.

Tabela 10 – Condições Iniciais com H_2O

Condições Iniciais	
Substância	Concentração (mol/m^3)
H_2	$P_{H_2}/R.T$
CO	$P_{CO}/R.T$
H_2O	$0.5*(P_{CO}/R.T)$
CO_2	0
Parafinas	0
Olefinas	0

Fonte: Autor, 2017.

O fluxograma apresentado na **Figura 11** representa de forma simplificada o funcionamento do código. De forma simples, as equações diferenciais são resolvidas em cada porção do reator, definida no vetor das posições, até cobrir todo o comprimento do reator (condição de parada).

Figura 11 – Fluxograma do Código

Fonte: Autor, 2017.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme expresso pelas EDOs (Equações 40 a 45) a saídas da simulação consistiriam nas concentrações dos reagentes, H_2 e CO , e dos produtos H_2O , CO_2 , parafinas e olefinas (até 15 carbonos), em cada ponto do reator, definido no vetor das posições. Conforme dito na metodologia, as simulações foram divididas em duas situações: com e sem a presença de água na entrada do reator como condição inicial. Inicialmente, serão apresentados os resultados para a simulação sem H_2O , e posteriormente com H_2O .

A distribuição de parafinas e olefinas apresentou um padrão geral muito característico, quase independente das variações nas condições de operação. O que se viu foi uma seletividade muito marcante e já esperada para as olefinas, em função do catalisador de ferro. Nas parafinas, todos os produtos tiveram ocorrência muito baixa, inclusive o metano. Mas o destaque absoluto, que destoou muito dos outros produtos, foi a formação de eteno, com sua fração chegando a superar a soma de todas as outras 28 espécies, em determinadas condições.

4.1 SIMULAÇÃO SEM H_2O

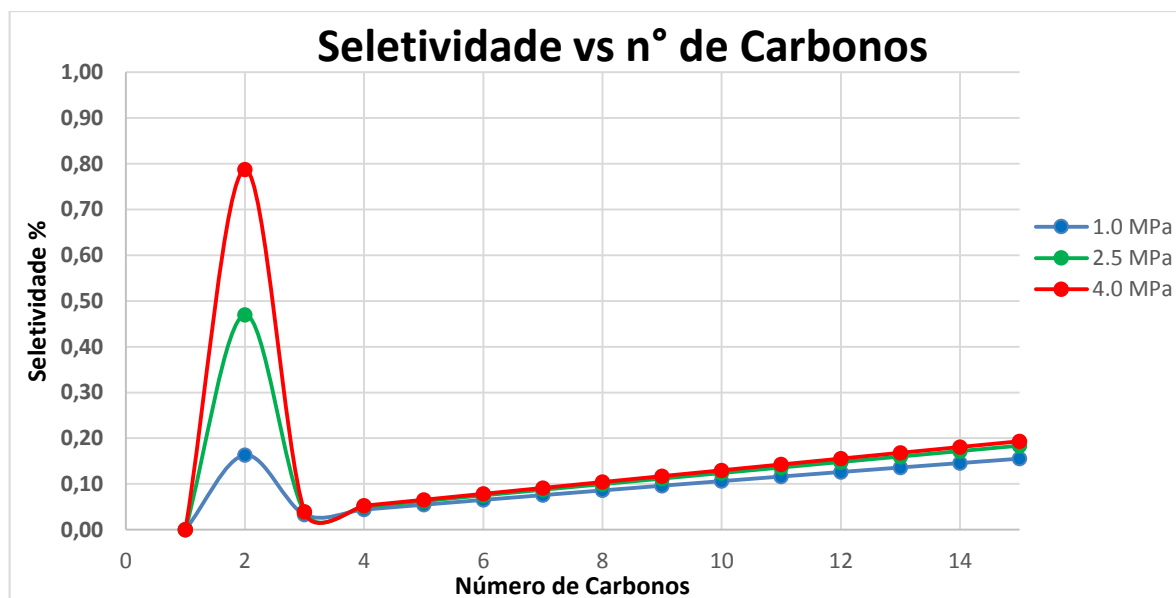
A simulação sem água na entrada do reator caracteriza a reação tradicional, conforme aplicado na grande maioria das aplicações industriais da síntese de FT. Foi avaliada variando-se a pressão total e a proporção H_2/CO .

4.1.1 Variando a Pressão

4.1.1.1 Distribuição de Produtos

No desenvolvimento do código, a pressão total foi definida como a soma das pressões parciais dos reagentes. Dessa forma, efetivamente, mudanças nesse parâmetro influenciam apenas a quantidade dos reagentes na entrada do reator. Logo, pressões maiores garantem maiores concentrações na entrada e, como será mostrado a seguir, também na saída.

A **Figura 12** ilustra graficamente a seletividade, em porcentagem, de cada grupo de espécies, pelo seu número de carbonos, para três pressões: 1 MPa, 2.5 Mpa e 4.0 MPa. Nota-se inicialmente um comportamento muito semelhante para as três curvas, corroborando com a constatação de que a pressão total apenas afeta as concentrações iniciais dos reagentes, para o modelo desenvolvido.

Figura 12 – Seletividade dos Produtos vs n° de Carbonos

Fonte: Autor, 2017.

O primeiro ponto, de 1 carbono, que coincide nas três pressões, é tão abaixo dos outros pelo fato de ser composto apenas pelo metano. Este apresentou a maior frequência das parafinas, porém, todo o grupo das parafinas apresentou baixíssima seletividade, provavelmente devido ao catalisador de ferro. Todos os outros pontos, que tem a soma da fração da parafina e olefina para aquele tamanho de cadeia, tem uma frequência maior, cujo valor é praticamente apenas a fração da olefina sozinha. A partir do etano, a fração das parafinas na distribuição dos produtos tem valores com fator de 10^{-5} .

A maior seletividade do metano se explica por ser a espécie mais simples das parafinas, e de formação mais termodinamicamente favorável. Matematicamente, esse fenômeno ocorre devido a sua equação de formação, a Equação (35). Esta é idêntica a Equação (36) do etano, porém com outra constante cinética. A constante do metano, k_{met} , é maior que a do etano, k_{et} , garantindo assim a maior frequência. E ambas são maiores que a constante da equação genérica para as parafinas de 3 ou mais carbonos, k_{par} , na Equação (38).

Já o segundo ponto, ilustra a produção que se destaca dentre todas as outras. A seletividade que representa, aproximadamente, 16%, 47% e 78% para as curvas de 1, 2.5 e 4 Mpa, respectivamente, se deve a grande produção de etileno que supera até a seletividade esperada de um produto de cadeia pequena. A explicação para essa produção tão destacada pode estar em, principalmente, nas condições de alta temperatura e no modelo cinético desenvolvido.

Primeiramente, as condições aplicadas caracterizam uma reação da alta temperatura com catalisador de ferro, HTFT-Fe. Este tipo operação, naturalmente, favorece a formação de olefinas de baixo peso molecular, sem influenciar a distribuição dos produtos (SCHULZ, 2007). O outro fator é a Equação (37), da formação do etileno. A produção dessa espécie depende da velocidade da síntese de Fischer-Tropsch (Equação 11) elevada ao quadrado, um termo que é diretamente proporcional as pressões parciais do hidrogênio e do monóxido de carbono. Nenhuma outra espécie, parafina ou olefina, tem algum termo elevado ao quadrado na sua equação de formação.

A partir dos compostos de 3 carbonos o comportamento observado corrobora com o visto na **Figura 3**, que é um crescimento da seletividade com o aumento da cadeia. A ocorrência dos compostos diminui com o crescimento da cadeia, já seletividade, conforme o gráfico confirma, aumenta. Essa diferença se explica pela fórmula definida para a seletividade, na Equação (3). O fator n (número de carbonos) multiplicando a quantidade do produto específico formado garante um aumento da seletividade para cadeias com mais carbonos.

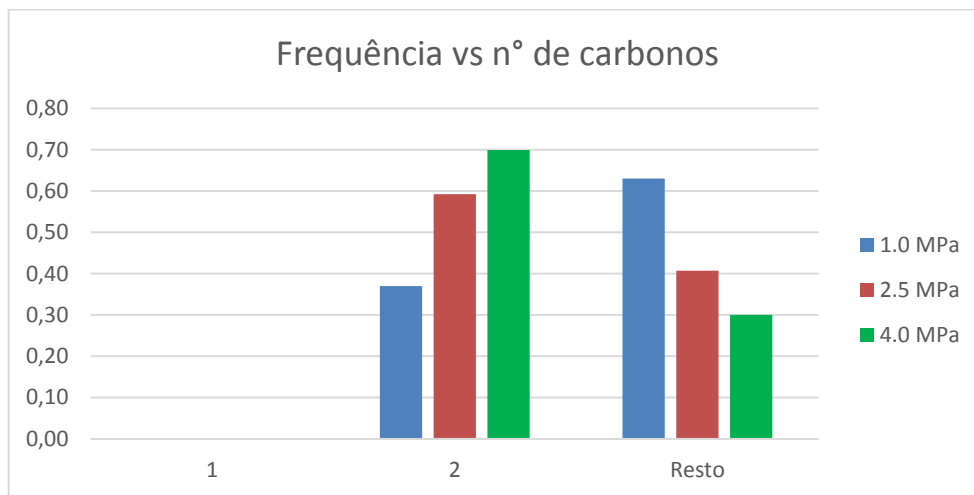
A comparação desses resultados com MAZZONE (2006) (modelagem muito similar) mostra, com exceção da produção ‘absurda’ de etileno, grandes semelhanças. Apesar este expressar resultados em fração mássica, nota-se também a grande seletividade para olefinas, principalmente de cadeia curta e um decrescimento da frequência com o aumento da cadeia. A primeira diferença do modelo, que ajuda explicar as diferenças, está na Pressão Total variando ao longo do reator, o que torna o sistema sensível a outras variáveis, como a velocidade de escoamento do gás.

Outro detalhe importante a ser analisado em futuros trabalhos é a utilização da equação do gás ideal, nas altas pressões operacionais do modelo, já que 1 MPa equivale a algo próximo de 10 atm. Ajustes na equação garantiriam resultados mais próximos da realidade.

Com o intuito de mostrar o tamanho da frequência do etileno frente aos outros produtos, fez-se o gráfico de barras da **Figura 13**. Este compara a frequência dos compostos de 1 e 2 carbonos com a soma de todo o resto, para as pressões de 1.0, 2.5 e 4.0 Mpa. Nota-se que o aumento da pressão, que representa efetivamente o aumento das pressões parciais dos reagentes, favorece a formação do etileno, em relação aos outros produtos. Novamente, em função da velocidade da síntese elevada ao quadrado, em sua equação. Dessa forma, essa

maior produção de etileno acarreta em um aumento significativo de sua porcentagem como parte dos produtos, diminuindo a participação das outras espécies.

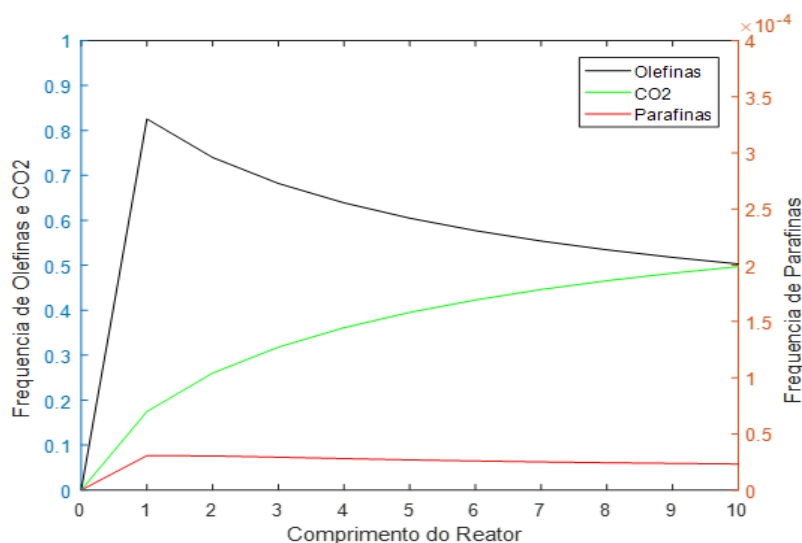
Figura 13 – Comparação: Etileno vs Outros Produtos



Fonte: Autor, 2017.

Outro aspecto importante a se analisar é como se dá a formação dos produtos ao longo do reator. O gráfico da **Figura 14** traz em termos de fração a formação das parafinas, olefinas e dióxido de carbono ao longo dos 10 metros do reator tubular, também para a pressão de 1 MPa. Em função dos valores muito baixos das parafinas, um eixo y secundário, no lado direito, que está multiplicado por um fator de 10^{-4} , é usado para quantificar a curva das parafinas.

Figura 14 – Produtos ao Longo do Reator (P = 1.0 Mpa)



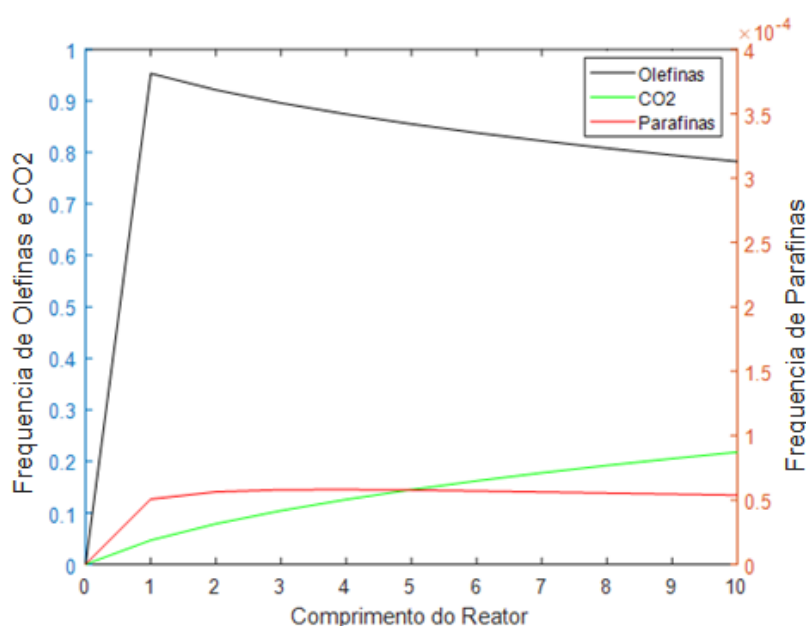
Fonte: Autor, 2017.

Observa-se que no primeiro metro do reator, apenas as olefinas são formadas de forma significativa, sendo mais de 80 % dos produtos. A formação do CO_2 é mais lenta e vai se consolidando ao longo do reator de fato, como mostra a crescente da curva verde. Na saída, corresponde a 49,69 % dos produtos sendo o restante por conta das olefinas. O decréscimo das curvas das parafinas e olefinas está coerente com o aumento observado da curva do CO_2 . Isto ocorre, pois o CO_2 é um produto da reação secundária WGS, que não acontece de forma significativa logo no início do reator, pois depende da produção de água pela reação principal.

A **Figura 15** é análoga a anterior, mas para a pressão de 2.5 Mpa. Mais uma vez, fica claro que o aumento da pressão favorece ainda mais a formação das olefinas, aumentando a altura da curva preta, como visto claramente no ponto de 1 metro do reator. A produção de CO_2 ao longo do reator também aumenta, mas de forma muito mais discreta.

O efeito do aumento da pressão ser mais acentuado nos hidrocarbonetos do que no dióxido de carbono se deve as equações de FTS e WGS. A primeira tem uma proporcionalidade linear com a pressão, resultante da razão entre o produto das pressões parciais dos reagentes e a soma dos mesmos. Enquanto a segunda não tem dependência, pois na fração as pressões parciais tem a mesma ordem de grandeza no numerador e no denominador. Por isso, na saída do reator, a porcentagem das olefinas aumenta para quase 80% e a de CO_2 diminui para 20%.

Figura 15 - Produtos ao Longo do Reator ($P = 2.5$ Mpa)



Fonte: Autor, 2017.

Por fim, a **Tabela 11** traz informações sobre as espécies na saída do reator, com exceção da água e do hidrogênio. Hidrogênio é o reagente em excesso, e a produção de água será discutida na seção 4.2, comparando com a situação de incluí-la no início da reação. Observando os dados, confirma-se o aumento das concentrações com o aumento da pressão. Mas o aumento da concentração de CO após a reação sugere uma diminuição da conversão, como será discutido na seção a seguir.

Tabela 11 – Dados do Término da Reação (Pressão)

Parâmetro	Concentração (mol/m ³) e Fração na Saída do Reator							
Pressão (Mpa)	CO		CO ₂		Parafina		Olefina	
1.0	17,81	33,51%	17,56	33,04%	0,001	0,0015%	17,77	33,44%
1.3	28,84	39,81%	18,09	24,97%	0,001	0,0018%	25,52	35,22%
1.6	40,23	43,25%	18,41	19,79%	0,002	0,0022%	34,38	36,96%
1.9	51,80	45,13%	18,61	16,21%	0,003	0,0024%	44,37	38,66%
2.2	63,47	46,09%	18,75	13,61%	0,004	0,0026%	55,50	40,30%
2.5	75,20	46,47%	18,86	11,66%	0,005	0,0030%	67,75	41,87%
2.8	86,96	46,49%	18,94	10,13%	0,006	0,0031%	81,15	43,38%
3.1	98,76	46,27%	19,00	8,90%	0,007	0,0033%	95,68	44,83%
3.4	110,57	45,89%	19,05	7,91%	0,009	0,0035%	111,34	46,21%
3.7	122,40	45,39%	19,10	7,08%	0,010	0,0037%	128,15	47,52%
4.0	134,25	44,83%	19,13	6,39%	0,012	0,0040%	146,09	48,78%

Fonte: Autor, 2017.

4.1.1.2 Conversão

O efeito da variação da pressão total do sistema na conversão de CO, com a proporção mantida no valor central de 1.25, é mostrado na **Tabela 12**.

A relação inversamente proporcional se explica analisando a Equação (41), a EDO do consumo do monóxido de carbono, juntamente com as leis de FTS e WGS, nas Equações (11) e (12) respectivamente. O consumo de CO se dá por contribuição das velocidades das duas reações, R_{FTS} e R_{WGS} . E como dito anteriormente, enquanto a síntese de FTS apresenta uma relação linear com as pressões parciais dos reagentes, aumentando notavelmente com o aumento da pressão total, a velocidade da reação WGS tem uma resposta muito mais comedida.

Dessa forma, a pressão total tem uma influência marcante em apenas parte do consumo de CO, o que faz com que um aumento nas concentrações dos reagentes não seja acompanhado por uma conversão equivalente. Logo, na saída do reator, a concentração do reagente limitante, o CO, aumenta com o aumento da pressão total.

Tabela 12 – Conversão com Aumento da Pressão Total

Pressão Total (Mpa)	Conversão
1.0	0,819
1.3	0,775
1.6	0,745
1.9	0,723
2.2	0,707
2.5	0,694
2.8	0,685
3.1	0,676
3.4	0,670
3.7	0,664
4.0	0,659

Fonte: Autor, 2017.

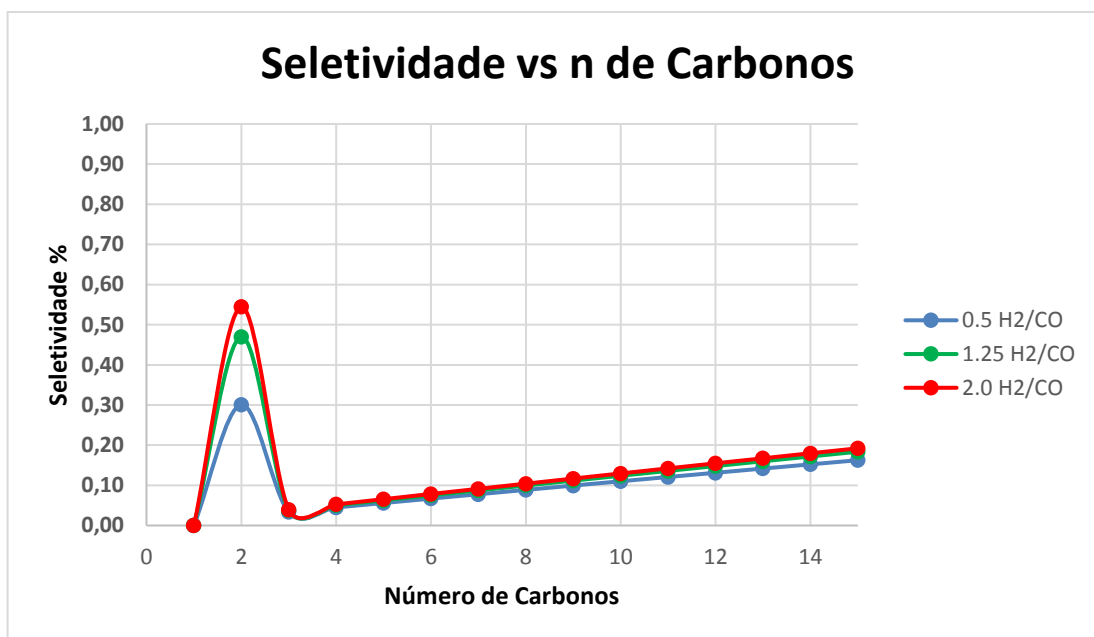
4.1.2 Variando a Proporção H₂/CO

4.1.2.1 Distribuição dos Produtos

Nessas simulações a pressão foi mantida em seu ponto central, 2.5 MPa. A **Figura 16** é análoga à 12, mas para três proporções diferentes. Nota-se que o aumento deste parâmetro favorece a formação do seletivo etileno, mas até certo ponto. A pequena diferença na frequência do etileno observada sugere que nessas condições a reação se aproxima de seu rendimento máximo. Uma consequência de aumentar o teor de H₂ indefinidamente seria o favorecimento para a produção das parafinas, uma vez que o hidrogênio elimina ligações π , transformando o radical insaturado em saturado.

Observa-se exatamente o mesmo padrão das curvas mostrado na Figura 12, porém com seletividades menores nas curvas de 1.25 e 2.0 H_2/CO , devido a uma pressão menor fixada, de 2.5 MPa.

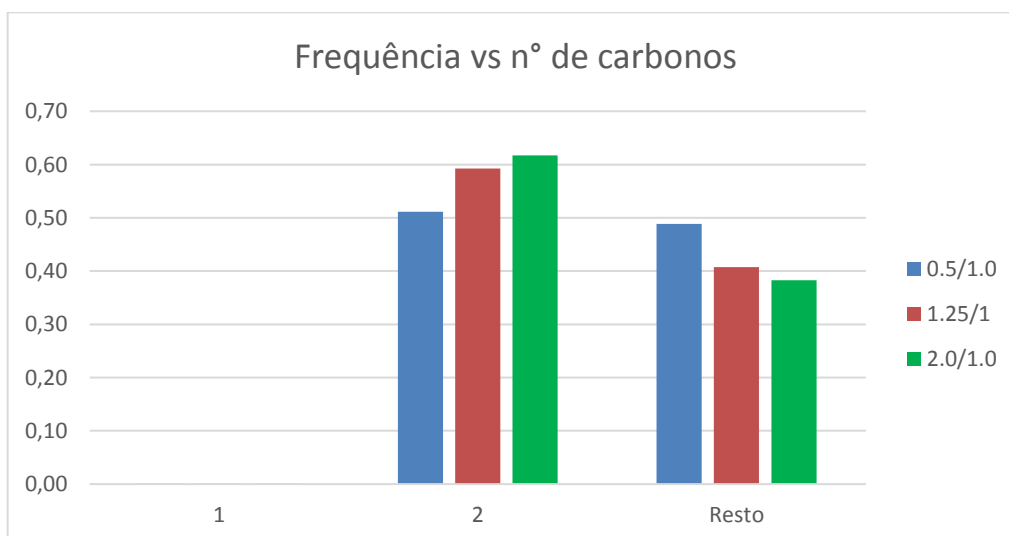
Figura 16 - Seletividade de Produtos vs n° de Carbonos



Fonte: Autor, 2017

O gráfico de barras a seguir confirma a tendência observada no gráfico anterior, e que mesmo para um valor baixo da proporção, que resulta em uma menor hidrogenação do monóxido de carbono, o etileno já representa mais da metade dos produtos.

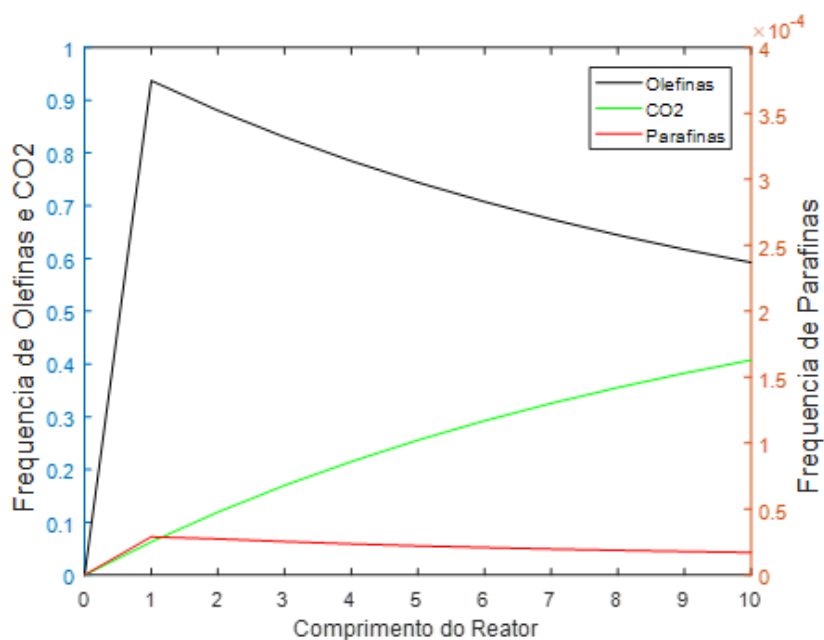
Figura 17 – Comparação: Etileno vs Outros Produtos



Fonte: Autor, 2017.

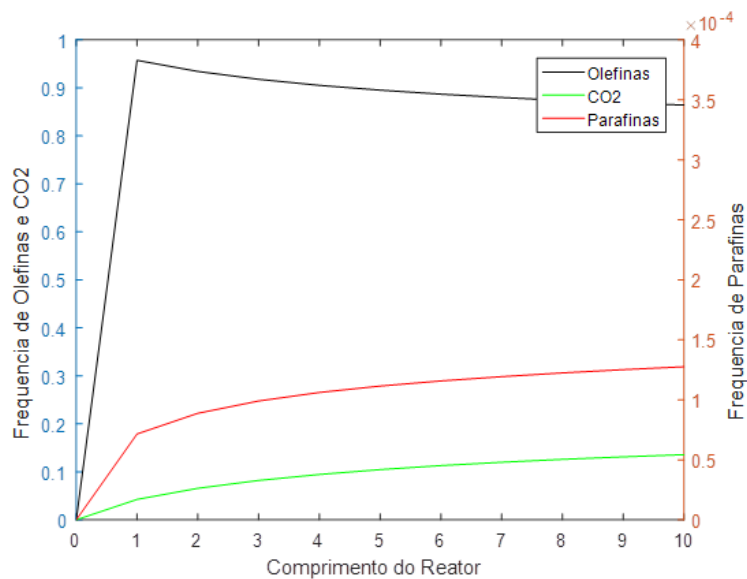
Analisando as **Figuras 18 e 19**, além de ratificar o favorecimento da reação com maiores proporções, fica claro que uma proporção H_2/CO inferior a 1.0, ou seja, gás de síntese com mais monóxido de carbono do que hidrogênio, favorece a formação de CO_2 . É coerente, pois o CO é o reagente na reação WGS que produz CO_2 e H_2 .

Figura 18 - Produtos ao Longo do Reator ($0.5 H_2/CO$)



Fonte: Autor, 2017.

Figura 19 - Produtos ao Longo do Reator ($2.0 H_2/CO$)



Fonte: Autor, 2017.

A **Tabela 13** ilustra o favorecimento da reação na formação de parafinas e olefinas, não só pelo aumento de suas concentrações na saída, mas pela diminuição da concentração de CO. A diminuição da concentração de dióxido de carbono é feita de um menor teor de monóxido de carbono, reagente da formação de CO₂. Conforme será mostrado na próxima seção, um gás de síntese rico em hidrogênio aumenta a conversão da reação.

Tabela 13 - Dados do Término da Reação (Proporção)

Parâmetro	Concentração (mol/m ³) e Fração na Saída do Reator							
Proporção H ₂ /CO	CO		CO ₂		Parafina		Olefina	
0.5	240,27	78,97%	26,06	8,57%	0,0011	0,0004%	37,90	12,46%
0.7	176,95	70,21%	25,57	10,14%	0,0019	0,0007%	49,50	19,64%
0.9	130,45	61,51%	23,43	11,05%	0,0027	0,0013%	58,21	27,45%
1.1	95,58	52,85%	20,81	11,51%	0,0038	0,0021%	64,45	35,64%
1.25	75,20	46,47%	18,86	11,65%	0,0047	0,0029%	67,75	41,87%
1.3	69,32	44,38%	18,23	11,67%	0,0050	0,0032%	68,63	43,94%
1.5	49,67	36,33%	15,90	11,63%	0,0063	0,0046%	71,14	52,04%
1.7	35,16	28,97%	13,87	11,42%	0,0079	0,0065%	72,34	59,60%
1.9	24,60	22,51%	12,14	11,10%	0,0097	0,0089%	72,56	66,38%
2.0	20,49	19,66%	11,37	10,91%	0,0107	0,0103%	72,37	69,42%

Fonte: Autor, 2017.

4.1.2.2 Conversão

A **Tabela 14** a seguir traz a evolução da conversão com o aumento da proporção. Conforme dito anteriormente, maiores proporções significam maior teor de hidrogênio no gás de síntese, o que facilita a hidrogenação das espécies de monóxido de carbono, que é exatamente a reação principal da síntese de Fischer-Tropsch. Portanto, é natural que o consumo de CO diminua.

Tabela 14 - Conversão com Aumento da Proporção H_2/CO

Proporção H_2/CO	Conversão
0.5	0,349
0.7	0,457
0.9	0,552
1.1	0,638
1.25	0,694
1.3	0,712
1.5	0,776
1.7	0,829
1.9	0,871
2.0	0,889

Fonte: Autor, 2017.

4.2 SIMULAÇÃO COM H_2O

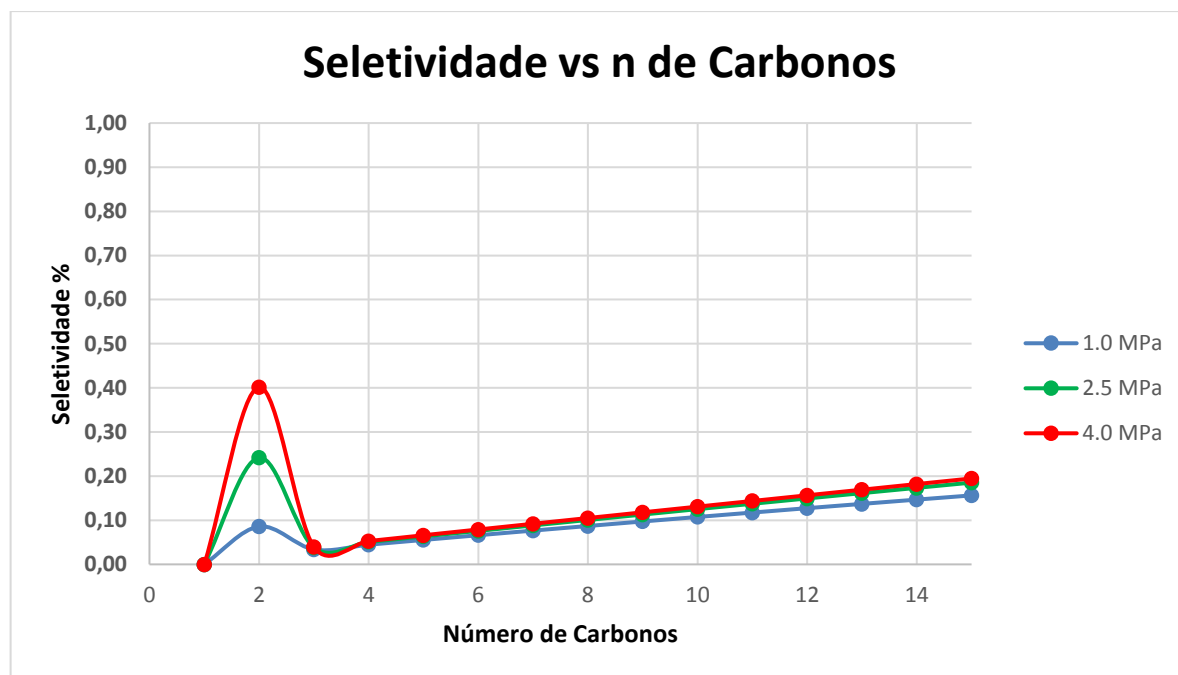
De acordo com o explícito na metodologia, nesta seção as simulações contaram com a presença de água no início da reação, com a metade da concentração do monóxido de carbono. Também se faz uma comparação com os resultados sem água inicialmente.

4.2.1 Variando Pressão

4.2.1.1 Distribuição de Produtos

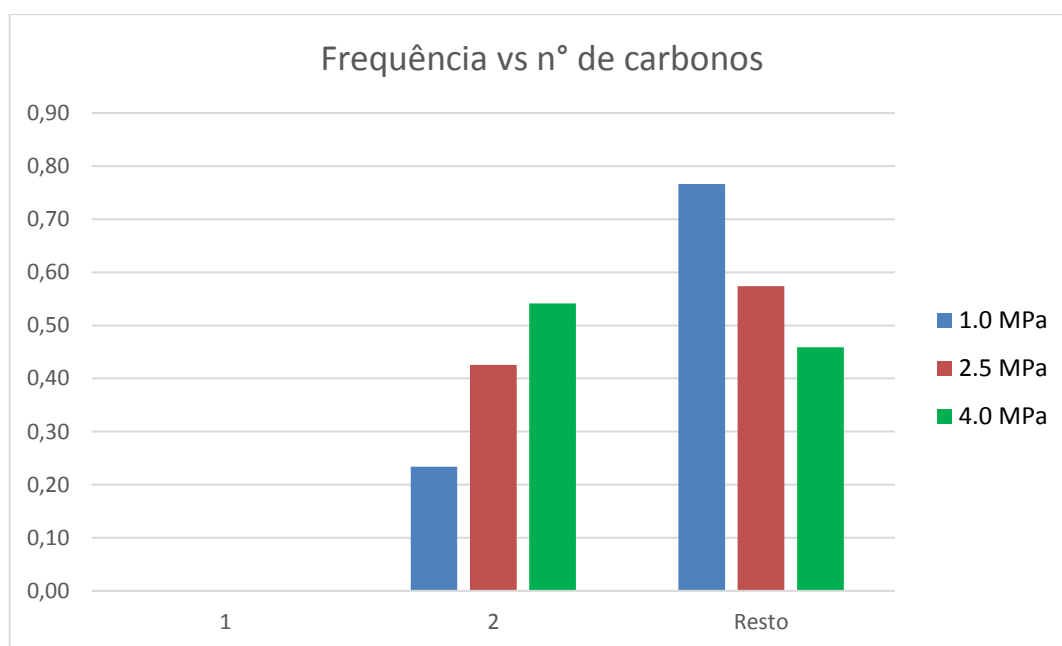
O efeito da presença de água juntamente com os reagentes no início da reação é mais facilmente compreendido comparando o gráfico da **Figura 20** com o da **Figura 12**. Fica claro que nessa configuração, o rendimento da equação diminui. O pico referente a seletividade do etileno é claramente menor para as três pressões.

A motivação para iniciar a reação já com água está na tentativa de prevenir a formação de coque, pois este pode oxidar o catalisador. O menor rendimento da reação observado acontece, pois a presença de água tem efeito na reação FTA, mostrada na Equação (1). A maior concentração de água desloca o equilíbrio da reação para os reagentes, favorecendo a reação inversa, prejudicando a formação de hidrocarbonetos. Dessa forma, tem-se menor consumo de CO e menor formação de produtos.

Figura 20 - Seletividade dos Produtos vs n° de Carbonos

Fonte: Autor, 2017.

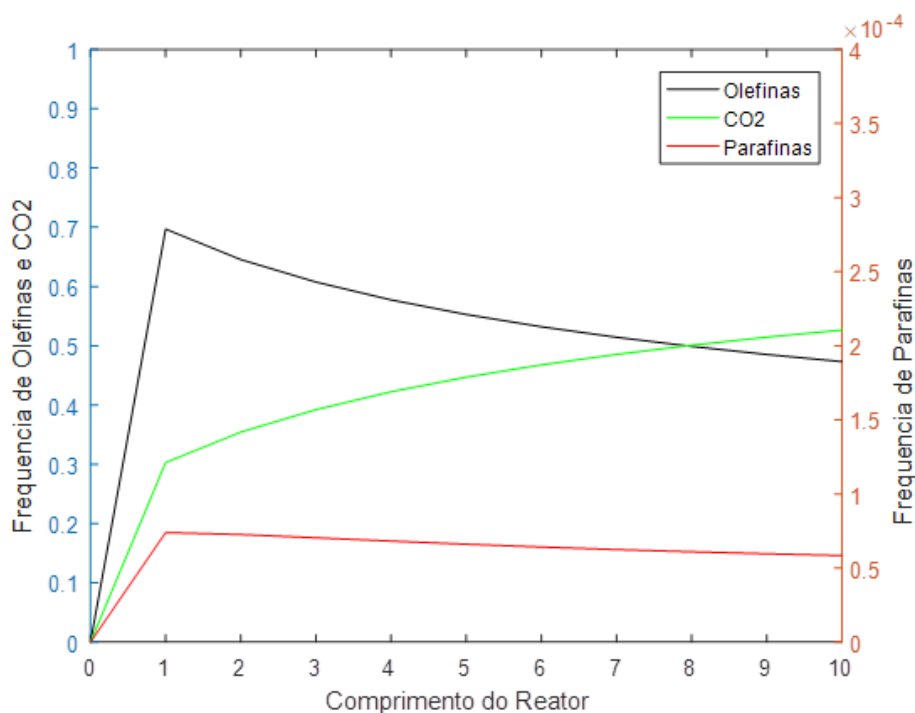
O gráfico de barras corrobora com essa conclusão e mostra a consequência natural da frequência do etileno diminuir, que é a dos outros compostos aumentarem. A barra correspondente das outras substâncias aumenta proporcionalmente, e a produção de parafinas se torna ainda mais ínfima.

Figura 21 – Comparação: Etileno vs Outros Produtos

Fonte: Autor, 2017.

Já a produção ao longo do reator, está na **Figura 22**, com o gráfico gerado na pressão de 1.0 Mpa. Comparando com a **Figura 14**, percebe-se o mesmo comportamento das curvas, com pequenas mudanças nos valores atingidos. O pico das olefinas é menor no primeiro metro, e na saída do reator a frequência de CO₂ é um pouco maior, em torno de 52%, sendo que sem água era 49%. A frequência das olefinas na saída era 50% e passou a ser 47%. Essa inversão é consequência da diminuição mais acentuada da produção das olefinas.

Figura 22 - Produtos ao Longo do Reator (P = 1 MPa)



Fonte: Autor, 2017.

Observando a **Tabela 15**, e comparando com a **Tabela 11** conclui-se que definitivamente a presença de água prejudica a reação. O único grupo cuja produção aumentou foi o das parafinas. Possivelmente pela maior disponibilidade de hidrogênio, que potencialmente elimina ligações duplas desfavorecendo as olefinas. A diminuição de CO₂ é consequência direta da inversão da FTS, prejudicando a hidrogenação do monóxido de carbono.

Tabela 15 - Dados do Término da Reação (Com água e para Pressão)

Parâmetro	Concentração (mol/m ³) e Fração na Saída do Reator							
Pressão (Mpa)	CO		CO ₂		Parafina		Olefina	
1.0	27,77	50,35%	14,42	26,15%	0,002	0,0029%	12,96	23,50%
1.3	40,65	55,39%	14,73	20,06%	0,003	0,0036%	18,02	24,55%
1.6	53,72	58,25%	14,91	16,17%	0,004	0,0042%	23,58	25,57%
1.9	66,88	59,93%	15,04	13,48%	0,005	0,0048%	29,67	26,59%
2.2	80,10	60,91%	15,13	11,50%	0,007	0,0054%	36,27	27,58%
2.5	93,35	61,44%	15,19	10,00%	0,009	0,0060%	43,39	28,56%
2.8	106,63	61,66%	15,25	8,82%	0,011	0,0066%	51,03	29,51%
3.1	119,92	61,68%	15,29	7,86%	0,014	0,0071%	59,20	30,45%
3.4	133,23	61,55%	15,32	7,08%	0,017	0,0077%	67,89	31,36%
3.7	146,54	61,31%	15,35	6,42%	0,020	0,0082%	77,10	32,26%
4.0	159,87	60,99%	15,38	5,87%	0,023	0,0087%	86,83	33,13%

Fonte: Autor, 2017.

Já está claro o efeito negativo da água no rendimento da reação, com exceção da produção de parafinas. E o mesmo se observa em sua própria produção. A **Tabela 16** traz a concentração de água no fim da reação, para as duas situações. A comparação das colunas ‘Produção’ mostra que o rendimento para a produção de água levando em consideração sua formação na reação principal e seu consumo na reação secundária, é menor, em todas as pressões testadas, em comparação com a reação tradicional.

Tabela 16 – Comparação da Produção de Água (Pressão)

Parâmetro	Sem H ₂ O na Entrada (mol/m ³)	H ₂ O na Entrada (mol/m ³)		
Pressão (Mpa)	Produção	Concentração Inicial	Concentração Final	Produção
1.0	45,52	49,22	91,06	41,83
1.3	62,95	63,99	121,87	57,88
1.6	80,47	78,76	152,73	73,98
1.9	98,03	93,53	183,62	90,10
2.2	115,61	108,29	214,53	106,24
2.5	133,21	123,06	245,44	122,38
2.8	150,82	137,83	276,36	138,53
3.1	168,43	152,59	307,28	154,69
3.4	186,04	167,36	338,21	170,85
3.7	203,66	182,13	369,14	187,01
4.0	221,28	196,90	400,07	203,17

Fonte: Autor, 2017.

4.2.1.2 Conversão

Diante do exposto na seção anterior, é de se esperar uma conversão menor, em relação a reação sem água inicialmente. Comparando a **Tabela 17** com a **Tabela 12**, nota-se que a conversão para cada pressão diminuiu. E mantém-se a diminuição da conversão com o aumento da pressão, pelo mesmo motivo abordado anteriormente, que se baseia na estrutura matemática das equações para a síntese de FT e para a reação WGS.

Tabela 17 – Conversão com Aumento da Pressão Total (Com H₂O)

Pressão Total (Mpa)	Conversão
1.0	0,7179
1.3	0,6824
1.6	0,6590
1.9	0,6425
2.2	0,6302
2.5	0,6207
2.8	0,6132
3.1	0,6071
3.4	0,6020
3.7	0,5977
4.0	0,5940

Fonte: Autor, 2017.

4.2.2 Variando Proporção H₂/CO

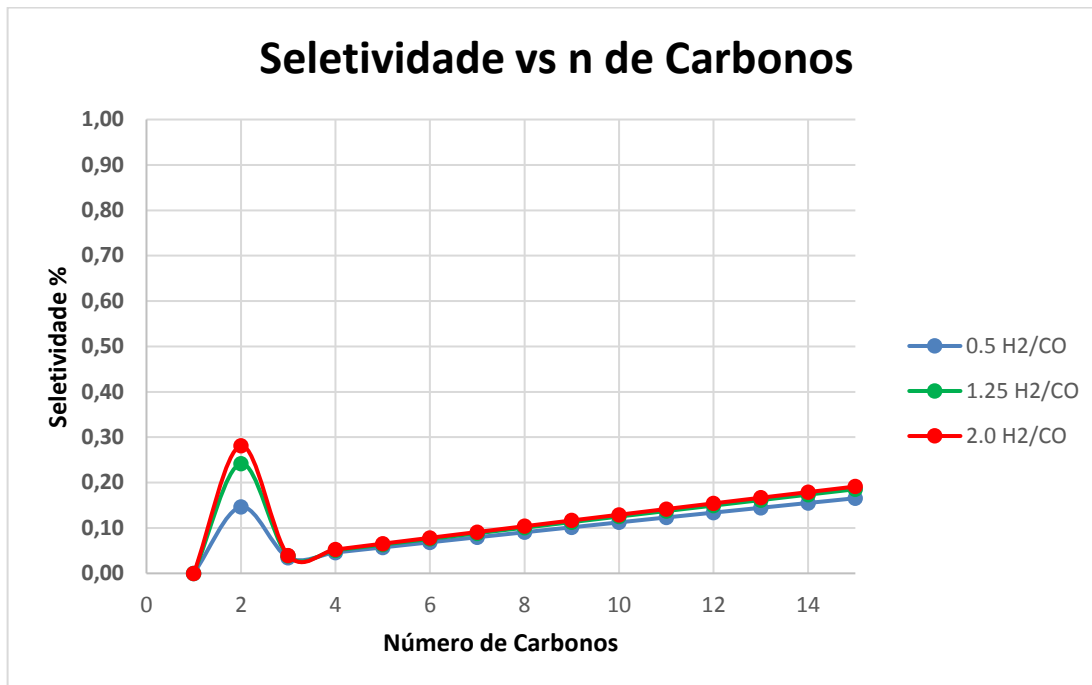
4.2.2.1 Distribuição de Produtos

O gráfico da **Figura 23** compara as seletividades das espécies com determinado número de carbonos para três composições de gás de síntese. Assim como na variação da pressão, é evidente a diminuição dos pontos para os compostos de dois carbonos em comparação com a **Figura 16**, mostrando novamente o efeito negativo da presença de água.

Analisando somente o gráfico abaixo, observa-se novamente o aumento dos picos com proporções maiores, explicada pela maior produção de etileno, em função da maior hidrogenação das moléculas de CO. A tendência do rendimento pouco se alterar para grandes

proporções também se mantêm, sugerindo a proximidade de um rendimento máximo, como confirmam os picos das curvas de 1.25/1 e 2.0/1.0 estarem bem próximos.

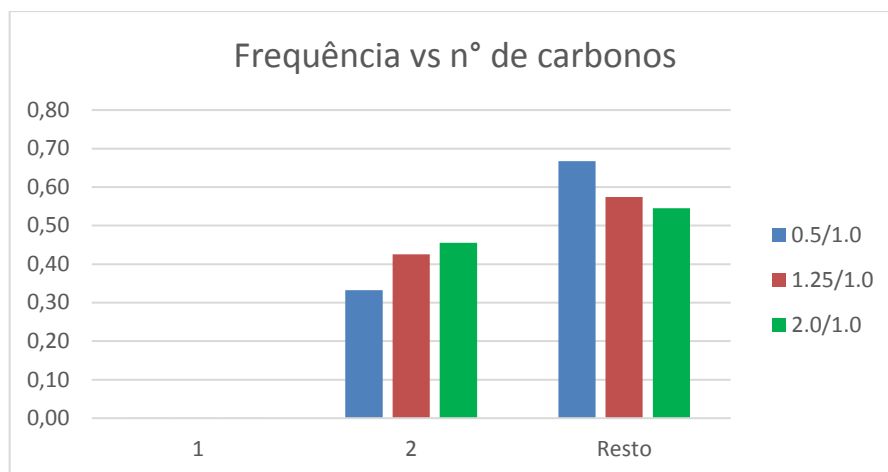
Figura 23 - Seletividade dos Produtos vs n° de Carbonos



Fonte: Autor, 2017.

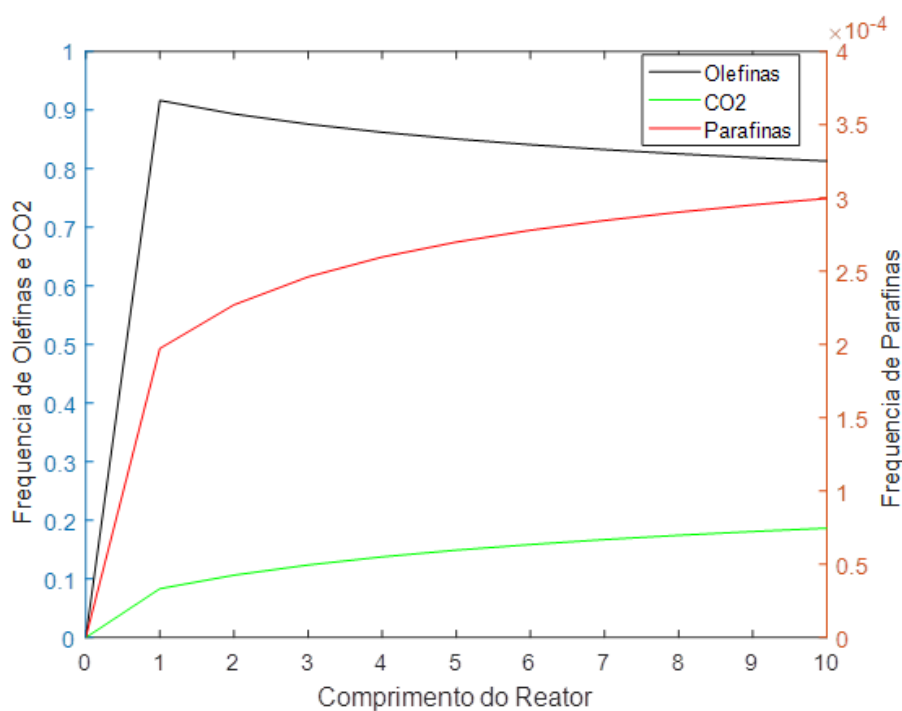
A frequência dos compostos de dois carbonos, que na prática é somente a frequência do etileno, frente aos outros produtos, ilustrada no gráfico de barras da **Figura 24** mostra a mesma tendência observada na **Figura 17**. A porcentagem dos compostos pouco aumenta variando-se a proporção, a diferença está no fato de que nos três valores testados, a frequência de eteno é inferior a da soma dos outros compostos, diferente do ocorrido quando não há água junto com os reagentes.

A menor produção de etileno é exatamente causada pelo efeito da água na reação principal, que desloca o equilíbrio no sentido de produzir mais reagentes, comprometendo a produção das olefinas e do CO₂, e favorecendo a formação das parafinas.

Figura 24 - Comparação: Eteno vs Outros Produtos

Fonte: Autor, 2017.

O gráfico da formação dos produtos no comprimento do reator está na **Figura 25**. Comparando com a **Figura 19**, percebe-se ligeiras mudanças nas curvas das olefinas e CO₂, diminuição do primeiro e aumento do segundo, o mesmo observado na figura 22. A maior mudança é na curva das parafinas, que em sua escala de 10^{-4} , teve um crescimento notável. Possivelmente pela presença de outra fonte de hidrogênio, a água.

Figura 25 - Produtos ao Longo do Reator (2.0 H₂/CO)

Fonte: Autor, 2017.

As informações das correntes no término da reação, mostrados na **Tabela 18**, confirmam todas as considerações feitas nesta seção. Os valores das concentrações são menores, excetuando as parafinas, se comparados com a **Tabela 13**, mostrando o efeito negativo da água na reação. O consumo de CO continua aumentando para gases de síntese mais ricos em hidrogênio.

Tabela 18 – Dados do Término da Reação (Com água e para Proporção)

Parâmetro	Concentração (mol/m ³) e Fração na Saída do Reator							
Proporção H ₂ /CO	CO		CO ₂		Parafina		Olefina	
0.5	251,45	84,10%	21,67	7,25%	0,003	0,00086%	25,86	8,65%
0.7	192,28	78,55%	19,80	8,09%	0,004	0,00170%	32,70	13,36%
0.9	147,68	72,57%	18,01	8,85%	0,006	0,00289%	37,80	18,58%
1.1	113,62	66,28%	16,35	9,54%	0,008	0,00449%	41,45	24,18%
1.25	93,35	61,44%	15,19	10,00%	0,009	0,00600%	43,39	28,56%
1.3	87,43	59,81%	14,83	10,15%	0,010	0,00658%	43,91	30,04%
1.5	67,20	53,29%	13,46	10,68%	0,012	0,00922%	45,42	36,02%
1.7	51,58	46,88%	12,24	11,12%	0,014	0,01249%	46,20	41,99%
1.9	39,51	40,70%	11,15	11,48%	0,016	0,01643%	46,40	47,80%
2.0	34,56	37,74%	10,65	11,63%	0,017	0,01866%	46,34	50,61%

Fonte: Autor, 2017.

A produção de água frente a diferentes proporções H₂/CO está explicitada na **Tabela 19**. Novamente, percebe-se que a presença de H₂O inicialmente também inibi sua própria produção, e naturalmente seu consumo na reação secundária também diminui. O aumento para maiores proporções se dá pelo aumento da hidrogenação do monóxido de carbono, que gera mais produto.

Tabela 19 - Comparação da Produção de Água (Proporção)

Parâmetro	Sem H ₂ O na Entrada (mol/m ³)	H ₂ O na entrada (mol/m ³)		
Proporção H ₂ /CO	Produção	Concentração Inicial	Concentração Final	Produção
0.5	76,78	184,59	258,99	74,40
0.7	97,66	162,87	256,75	93,87
0.9	114,15	145,73	253,49	107,76
1.1	126,50	131,85	249,24	117,39
1.25	133,21	123,06	245,44	122,38
1.3	134,99	120,38	244,07	123,69
1.5	140,04	110,75	238,13	127,38
1.7	142,21	102,55	231,60	129,05
1.9	142,09	95,48	224,63	129,15
2.0	141,35	92,30	221,04	128,74

Fonte: Autor, 2017.

4.2.2.2 Conversão

Por fim, após toda a discussão sobre o efeito da água na reação, é de se esperar que as conversões da **Tabela 20** sejam menores do que as da **Tabela 14**, o que se concretiza. Como já explicado, a conversão aumenta com o aumento de hidrogênio no gás de síntese.

Tabela 20 – Conversão com Aumento da Proporção H₂/CO (Com H₂O)

Proporção H ₂ /CO	Conversão
0.5	0,3189
0.7	0,4097
0.9	0,4933
1.1	0,5691
1.25	0,6207
1.3	0,6369
1.5	0,6966
1.7	0,7485
1.9	0,7931
2.0	0,8128

Fonte: Autor, 2017.

5. CONCLUSÃO

Diante de todo exposto sobre a síntese de Fischer-Tropsch, é evidente sua grande versatilidade e aplicabilidade, justificando todos os estudos em torno da tecnologia. A modelagem e simulação propostas neste trabalho, que utilizaram leis de velocidade e mecanismos obtidos da literatura, juntamente com as condições operacionais aplicadas, levaram a resoluções interessantes.

Os resultados mostraram uma grande seletividade para as olefinas, em função do catalisador de ferro operando em alta temperatura. O destaque absoluto foi para a produção de etileno, principalmente devido à fórmula de sua geração, a Equação (38), que apresenta o termo R_{FTS} elevado a segunda potência. Nas olefinas a partir do propeno, e em todas as parafinas, observa-se a tendência de um caimento linear da produção dos compostos com o aumento do tamanho da cadeia.

Observou-se que o aumento da pressão do sistema favoreceu a formação dos produtos, por tornar o gás de síntese mais concentrado. Porém, diminuiu a conversão do CO, devido a pouca influência das pressões parciais dos reagentes na equação da R_{WGS} . Já o aumento da proporção acarretou em maiores concentrações dos produtos e em uma maior conversão do monóxido de carbono, por favorecer a hidrogenação das moléculas de CO, essencial para a reação.

O acréscimo de água no início da reação apresentou uma diminuição na conversão do CO e na produção das olefinas, CO_2 e do próprio H_2O . Já as parafinas mostraram uma ligeira evolução, possivelmente devido a uma maior oferta de hidrogênio, que favorece a eliminação de ligações π . O efeito negativo ocorreu devido a inversão da reação FTS, que prejudicou a conversão do CO.

Os resultados da simulação sugerem uma aplicação voltada para a produção de produtos químicos, especialmente devido a grande seletividade de etileno, maior insumo da indústria petroquímica. Para a produção de combustíveis ou produtos de cadeia longa, cabe um estudo para modificar a temperatura e/ou catalisador do processo, de forma a aumentar a ocorrência desses compostos. Portanto, analisando todo o trabalho, este cumpriu seus objetivos, permite conclusões importantes e deixa inúmeras possibilidades de continuidade da pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, R. B.; **The Fischer-Tropsch Synthesis**; Academic Press; New York, 1984;

BARTHOLOMEW, C. H.; **Recent Developments in Fischer-Tropsch Catalysis**; New Trends in CO Activation; v. 64, p. 158, 1991;

CAMPANARIO, F. J., ORTIZ, G.; **Fischer-Tropsch biofuels production from syngas obtained by supercritical water reforming of the bio-oil aqueous phase**; Energy Conversion and Management; v. 150, pp. 599-613, 2017;

CHEN, W., LIN, T., DAI, Y., AN, Y., YU, F., ZHONG, L., LI, S., SUN, Y.; **Recent advances in the investigation of nanoeffects of Fischer-Tropsch catalysts**; Catalysis Today; Manuscript, 2017;

CIOBÎCĂ, I. M., WESTSTRATE, C. J., FERREIRA, A. C., NIEMANTSVERDRIET, H.; **Fischer-Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry**; Comprehensive Inorganic Chemistry II, v.7.; Oxford: Elsevier, pp. 525-557, 2013;

DAYA, A.; In vogue, **Petroleum Economist**; vol. 27, p. 73, 2006;

van DIJK, H. A. J.; **The Fischer-Tropsch synthesis: A mechanistic study using transient isotopic tracing**; Tese de Doutorado; Universidade Tecnológica de Eindhoven; Eindhoven, Holanda, 2001;

FERNANDES, F. A. N.; **Polymerization Kinetics of Fischer-Tropsch Reaction on Iron Based Catalysts and Product Grade Optimization**; Chemical Engineering and Technology; v. 28, pp. 930-938, 2005;

GLEBOVA, O.; **Gas to Liquids: Historical Development and Future Prospects**; The Oxford Institute for Energy Studies; University of Oxford; NG 80, 2013;

GUO, L., SUN, J., WEI, J., WEN, Z., XU, H., GE, Q.; **Fischer-Tropsch synthesis over iron catalysts with corncob-derived promoters**; Journal of Energy Chemistry; v. 26, pp. 632-638, 2017;

GUPTA, K. K., REHMAN, A., SARVIYA, R. M.; **Bio-fuels for the gas turbine: A review**; Renewable and Sustainable Energy Reviews; vol. 14, pp. 2946–2955, 2010;

JAGER, B., ESPINOZA, R.; **Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis**; Catalysis Today; v. 23, pp. 17-28, 1995;

JUNIOR, A. F. B., FERNANDES, F. A. N.; **Comprehensive Polymerization Model for Fischer-Tropsch Synthesis**; Chemical Engineering and Technology; v. 34, pp. 963-971, 2011;

JUNIOR, A. F. B.; **Estimação de Parâmetros, Modelagem e Simulação da Síntese de Fischer-Tropsch em Reator Tubular de Leito Fixo com Catalisador de Cobalto**; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará; Fortaleza-CE, 2013;

KLERK, A.; **Fischer-Tropsch Refining**; Wiley-VCH Verlag & Co.; Germany, 2011;

MAITLIS, P. M.; **A new view of the Fischer-Tropsch polymerization reaction**; Pure and Applied Chemistry; v. 61, pp. 1747-1754, 1989;

MAZZONE, L. C. A., FERNANDES, F. A. N.; **Modeling of Fischer-Tropsch Synthesis in a Tubular Reactor**; Latin American Applied Research; v. 36, pp. 141-148, 2006;

MERZ, S.; **What is the meaning of “quase-steady state assumption”?** Disponível em: <https://www.quora.com/What-is-the-meaning-of-“quasi-steady-state-assumption”>. Acesso em 25 out. 2017;

PANTEA, C., GUPTA, G., RAWLINGS, J. B., CRACIUN, G.; **The QSSA in Chemical Kinetics: As Taught and as Practiced**; Discrete and Topological Models in Molecular Biology; 2014;

PRATT, J.W.; **A Fischer-Tropsch Synthesis Reactor Model Framework for Liquid Biofuels Production**; Sandia National Laboratories, Report; Albuquerque, NM, 2012;

RAJE, A.P., DAVIS, B.H.; **Fischer-Tropsch synthesis over iron based catalysts in a slurry reactor. Reaction rates, selectivities and implications for improving hydrocarbon productivity**; Catalysis Today; v. 36, pp. 335-345, 1997;

SCHULZ, H.; **Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis**; Applied Catalysis A: General; v. 186, pp. 3-12, 1999;

SCHULZ, H.; **Comparing Fischer-Tropsch synthesis on iron- and cobalt catalysts. The dynamics of structure and function**; Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis; pp. 177-199, 2007;

SOUZA, C. D. de; **Catalisadores Bimetálicos para Síntese de Fischer-Tropsch**; Tese de Doutorado; COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007;

YAMADA, T. S.; **Modelagem e Simulação de um Reator Multitubular em Leito Fixo com Cinética Fischer-Tropsch e Catalisador de Cobalto**; Tese de Doutorado; Universidade Estadual de Campinas; Campinas-SP, 2011;